

遷移金属酸化物の誘電的性質

著者	石原 純夫
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	1394
URL	http://hdl.handle.net/10097/45638

博士論文

遷移金属酸化物の誘電的性質

石原 純夫

平成6年

目次

1	本論文の目的と構成	2
2	酸化物誘電体の電子構造に関する実験事実	16
3	モデル設定と計算方法	29
3.1	電子-格子系のモデルの設定	29
3.2	計算方法	43
4	誘電的性質に関する計算結果と議論	52
4.1	電子構造と格子変位の効果について	52
4.2	電子分極率について	70
5	まとめと今後の課題	98
5.1	まとめ	98
5.2	今後の課題	102
A	Appendix 1 電場と電子系との相互作用における H_F^{off} の効果	104
B	Appendix 2 電子分極率の軌道混成強度に関する摂動計算	108
	Publication list	111
	謝辞	114

1 本論文の目的と構成

強誘電体、反強誘電体及びその同族物質を代表とする高い誘電率を示す一連の物質に関しては、1920 年頃にロッシェル塩 ($\text{NaK}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) においてその現象が発見されて以来現在では 450 種類以上の物質が発見、合成されており、これに関する研究論文は毎年指数関数的に増大していることが報告されている¹⁾。これら数多くの強誘電体、反強誘電体をその相転移の機構により分類すると、秩序－無秩序型と変位型とに分類することができる*。前者は高温相で無秩序に配置された永久双極子が、低温相で規則的に配列することで巨視的な電気分極が生じるものであり、 NaNO_2 , $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (硫酸グリシン) 等の物質がその代表として挙げられる。この型の相転移の機構に関しては磁性体におけるスピン配列との多くの関連があることから、そこで用いられた理論的な手法や計算機シミュレーションによる解析等により次第にその機構が明らかにされつつあると言える^{2) 3)}。

一方後者の変位型強誘電体では高温相において永久双極子の存在は認められず、低温相でイオンの変位により巨視的な電気分極が生じる。この型の相転移を示す物質として、ペロフスカイト型結晶構造を持つ遷移金属酸化物がその代表として挙げられる。 BaTiO_3 を始めとするこれら遷移金属酸化物では、以下で詳しく述べるように、低周波数領域では光学フォノンのソフト化を伴う誘電率の発散的な増大と続く自発分極の出現、光の周波数領域では大きな線形、非線形電子分極率等と言うこの物質特有の振る舞いが観測されている。これらの現象に対して基礎物性の観点のみならず応用上からも広く興味をもたれており、実験、理論両面からこれまで多くの研究がなされてきたが、その微視的な起源については十分な理解が得られているとは言えない。最近光電子分光等の実験から、これら遷移金属酸化物誘電体の電子状態が次第に明らかにされてきている。特に遷移金属原子における電子間相互作用が大きいこと、酸素－遷移金属間の共有結合性が大きいことが明らかになってきた。本研究ではこれらの電子状態

*この分類は形式的なものであることが実験、理論両面から指摘されており、物質により両者の性質を兼ね備えた相転移が観測される事が知られている^{4) 5) 6)}。

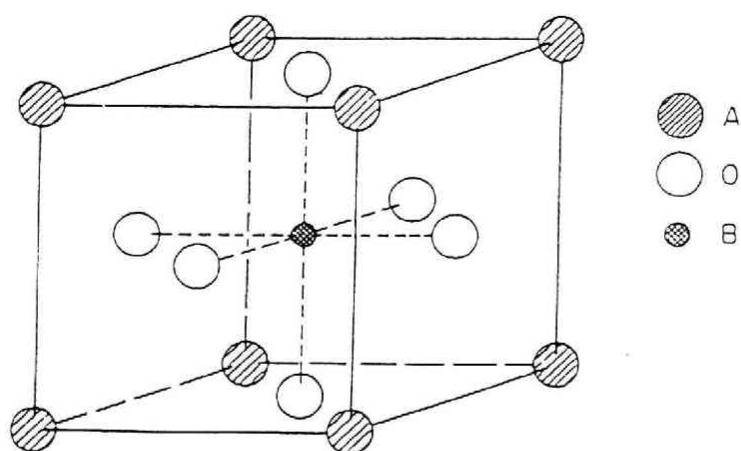


図 1.1: ペロフスカイト型結晶構造⁷⁾。A サイトはアルカリ、アルカリ土類金属原子が、B サイトは Ti, Nb, Ta 等の遷移金属原子が占める。

の特徴を考慮して、変位型強誘電体及びその同族物質における誘電的性質並びに光学的性質に対して、微視的な電子論の立場から理論的考察を行ったものである。以下では遷移金属を含む酸化物誘電体に対してこれまでなされた実験的、理論的研究の背景を述べることを通して、微視的理論による解析の必要性和電子論において特に本研究で取り上げる問題点を明らかにしていく。

変位型誘電体の低周波数領域において見られる最も顕著な振る舞いは、大きな静的誘電率と強誘電性相転移による格子の変位を伴った自発分極の出現である。主なペロフスカイト型酸化物誘電体とこれらの物質に見られる誘電的特性を表 1.1 に、またペロフスカイト型結晶構造を図 1.1 に示した。表には代表的な 9 つのペロフスカイト型誘電体を取り上げたが、これらは強誘電性相転移の有無により大きく次の 2 つに分類することができる。第 1 のものは温度の降下と共に強誘電性相転移を示す物質で BaTiO_3 、 PbTiO_3 がその代表的な物質として挙げられる。これらの物質では横光学フォノンのソフト化を伴った誘電率の発散的な増大、これに続く強誘電相では誘電率の減少と巨視的な自発分極の出現が見られる^{4) 9) 10)}。また BaTiO_3 、 KNbO_3 の様に低温で数回にわ

結晶	相転移の型	強誘電性相転移温度 (°C)	自発分極 (μCcm^{-1}) ($T^\circ\text{C}$)	備考
BaTiO ₃	$c(P) \rightarrow t(F) \rightarrow o(F) \rightarrow r(F)$	130	26(23)	
SrTiO ₃	$c(P) \rightarrow t(P)$	—	—	$\varepsilon = 2000(-270^\circ\text{C})$
CaTiO ₃	$c(P) \rightarrow o(P)$	—	—	$\varepsilon = 350(-223^\circ\text{C})$
CdTiO ₃	$o(P) \rightarrow ?(P)$	—	—	$\varepsilon = 2300(-228^\circ\text{C})$
PbTiO ₃	$c(P) \rightarrow t(F)$	490	60(27)	
NaNbO ₃	$c(P) \rightarrow t(P) \rightarrow o(P, AF) \rightarrow tri(F)$	—200	12(-120)	o 相は 4 つの相が存在
KNbO ₃	$c(P) \rightarrow t(F) \rightarrow o(F) \rightarrow r(F)$	418	30(250)	
NaTaO ₃	$c(P) \rightarrow t(P) \rightarrow o(P)$	—	—	$\varepsilon = 100(0^\circ\text{C})$
KTaO ₃	$c(P)$	—	—	$\varepsilon = 7500(-268.8^\circ\text{C})$

表 1.1: 主なペロフスカイト型遷移金属酸化物誘電体⁸⁾。"相転移の型"は構造の対称性とその相の誘電的性質を、矢印の向きは温度の降下を示す。 c =cubic、 t =tetragonal、 o =orthorhombic、 r =rhombohedral、 tri =trigonal。 F =強誘電相、 AF =反強誘電相、 P =常誘電相。"強誘電性相転移温度"は最も高いものを示す。表中の?はその性質が明らかになっていないもの。

たる強誘電性相転移を繰り返すものもある。第2のものは非常に大きな誘電率を示すが絶対零度近傍まで強誘電性相転移が観測されていない物質で、一般には第一のものと合わせて高誘電体と総称される。代表的な物質として表に示した SrTiO_3 、 CaTiO_3 の他にルチル型結晶構造を持つ TiO_2 等が挙げられる。特に SrTiO_3 、 KTaO_3 では低温に向けて誘電率が Curie-Weiss 的に増大することが確認されており、絶対零度近傍ではその値は数千にも達する。更に光学フォノンのソフト化等の強誘電性相転移の兆候と思われる挙動がこれらの物質で観測されていることから^{11) 12)}、何らかの原因により相転移が阻害されているとの見方もなされているが、通常の BaTiO_3 等の強誘電体との違いが何に起因するかについては明らかになっていない。表には低周波数領域の誘電的性質を整理するために、相転移のタイプ、転移温度、誘電率等を簡単にまとめたが、ここで示したペロフスカイト型結晶構造を持つ誘電体に限っても構成元素のわずかな違いから多様な誘電性が発現することが示されている。その一例として表に挙げた Nb 酸化物と Ta 酸化物との場合を挙げることができる。表 1.1 に示した同じアルカリ金属を含む Nb、Ta 酸化物に注目すると、2つの Nb 酸化物 (KNbO_3 、 NaNbO_3) では共に強誘電性相転移が観測されているのに対して、Ta 酸化物では大きな誘電率が観測されているものの相転移は見られていない。一方で Ta^{5+} イオンと Nb^{5+} イオンではそのイオン半径はほぼ等しく、表に挙げた誘電性の相違は通常行われるトレランス因子等を用いた単純なイオンの幾何学的な考察からは整理できないことがわかる¹³⁾。これら遷移金属酸化物の多様な誘電性を議論するには、電子論を含むより微視的観点からの考察が必要であると思われる。

変位型強誘電体並びに高誘電体に見られる大きな誘電率の起源とその性質に関しては、大きく分類して次の2つの立場からの理論的な研究がこれまで主流となってきた。1つは相転移における Landau 理論を拡張した熱力学的現象論である^{14) 15)}。ここでは観測される巨視的物理量を少数のパラメーターを用いて表すことで観測事実の整理をすることが目的とされるが、自由エネルギーの展開係数の符号や大きさの起源については、より微視的な理論における課題となる。2つ目はイオン結晶モデルに基づいた格子

振動論である。ここでは長距離クーロン力と短距離反発力とが原子間に働く相互作用として考慮され、これをもとに格子の静的、動的な性質を探るものである^{16) 17) 18) 19)}。格子振動論においては点電荷モデルあるいは電子の分極を考慮したイオン結晶モデル(shell モデル)がその解析の際に用いられ、電気分極の出現を促進する長距離相互作用の効果とこれを妨げる短距離反発力の効果との拮抗により、フォノンのソフト化の記述が試みられる。しかし酸化物誘電体の記述にあたりこのようなモデルを用いることに対する疑問が次に述べる電子分極率の解析や電子分光実験の結果からも提示されており、より現実的な電子構造を考慮した誘電体の解析が必要であるとの認識がなされている。これに関する電子論的研究の背景については後ほど本章で詳しく述べることにする。

一方光の領域における誘電率及び屈折率は主に電子の分極に起因しており、その性質には物質特有の電子状態やその電氣的性質が反映されている。屈折率から導かれる電子分極率は、通常これを各構成イオンの分極率の和として表す分極率の加法則の仮定に基づいて解析がなされる場合が多いが^{20) 21)}、酸化物に対しては加法則による記述が適当ではないことが古くから知られている^{22) 23) 24) 25) 26)}。酸化物における加法則の正否を調べるには、まず酸化物を構成する陽イオンの電子分極率を他の実験並びに理論式から求め^{22) 27) 28) 29)}、この値と屈折率の実験値から加法則の仮定を用いて酸素の分極率($\alpha(\text{O}^{2-})$)を算出し、種々の酸化物に対してその収束性を見れば良い。ペロフスカイト型 Ti 酸化物(SrTiO_3 , BaTiO_3 等)を含む多数の酸化物に対してなされた解析によると、加法則を用いて算出される $\alpha(\text{O}^{2-})$ は 1.22\AA^3 から 2.33\AA^3 まで構成陽イオンの種類や結晶構造により広く分布しており、一定の値を与えない³⁰⁾。これはハロゲン化アルカリ化合物において加法則の仮定から得られた各イオンの電子分極率が、数パーセントの範囲で収束していることと対照的な結果である^{22) 23) 24)}。特に BaO , CdO の一酸化物や BaTiO_3 等のペロフスカイト型 Ti 酸化物及び TiO_2 で大きな $\alpha(\text{O}^{2-})$ が得られており、これらの物質では特に加法則による分極率の記述が適当ではないことが示唆される。

加法則の問題を含めた誘電体の電子分極率の記述については、次の2つの立場からの研究がこれまでの理論的考察の基礎となっていると思われる。その一つはイオン結晶を出発点とした分極率の記述であり、イオン間の電子励起による分極率の寄与が Tachiki 等及びこれとは独立に Pantelides 等によって提唱された^{31) 32)}。Tachiki 等は陰イオンと陽イオン間の共有結合性に着目し、1組の陰イオン－陽イオン対において結合及び反結合軌道を構成することで電子分極率の記述を行った。この機構による電気双極子は(イオン間の移動電荷)×(イオン間距離)で評価され、(イオン間の移動電荷)は比較的小さいものの(イオン間距離)が非常に大きく、総じてイオン内励起による分極率と同程度の値が期待できる。この機構による電子分極率は主に一酸化物へ適用がなされ、分極率と励起ギャップの大きさとの関連が論じられた。一方 Pantelides 等はイオン結晶モデルを出発点に取り、イオン間の軌道混成強度の2次摂動から生じる電子励起により分極率の記述を行った³²⁾。ここでは多くの NaCl 型結晶構造の物質に対して理論と実験との比較が行われたが、BaO, CdO 等の酸化物においてはそのずれが大きく、共有結合性が大きな物質に対して2次摂動による記述が妥当であるかについては疑問が残る。2つ目の立場はバンドモデルに立脚した誘電率の記述であり、Phillips 及びその共同研究者によりなされたものである^{33) 34) 35)}。ここでは価電子帯－伝導帯間の電子遷移により誘電率が支配されるとの考えから、電子の励起ギャップと振動子強度を用いた誘電率に対する簡単なモデル式が提唱された。2元化合物を中心に広く物質依存性が論じられ、更に解析は非線形感受率へと拡張されたが^{35) 36)}、解析の際には様々な経験則とそれに伴うパラメーターが導入される等、半現象論としての色彩が強い。以上2つの立場の理論的考察は、それぞれ共有結合性の弱いイオン結晶や化合物半導体に対しては実験との比較的良い一致が見られるが、同時に上記のような不満足な点も指摘されており、また酸化物高誘電体に対してこれらの記述がそのまま適応可能であるかについては定かではない。遷移金属酸化物誘電体に対してより適切な電子分極率の記述を行うには、各種実験によりその電子構造の特徴を把握し、それらを積極的に取り入れたモデルの設定並びに解析方法が必要とされる。

酸化物誘電体のより詳しい電子構造を考慮した理論的研究として、次の2つの立場からの電子論的研究を挙げることができる。その第一のものは第一原理から誘電体の電子構造並びに結晶構造を探ろうとするものであり、数値計算機の発展に伴いペロフスカイト型誘電体を中心に計算がなされるようになった。その具体的な方法として、電子間相互作用に対して局所密度近似 (LDA) を用いた FLAPW 法とやはり LDA を用いた第一原理擬ポテンシャル法を代表的なものとして挙げることができる^{37) 38) 39) 40) 41)}。前者では誘電体の高対称相 (立方晶相) でなされた計算結果に原子の静的な変位が導入され、その総エネルギーの変化から系の安定性が論じられる³⁷⁾。一方後者では価電子帯近傍の限られた電子軌道のみが直接計算の対象となるが、安定な構造における単位格子長や格子構造を広い範囲で計算することが可能となる³⁸⁾。実際の物質に対してなされた計算結果によると、BaTiO₃では菱面体相で $\langle 111 \rangle$ 方向に Ti 原子が変位した場合で、また PbTiO₃では正方晶相で $\langle 100 \rangle$ 方向に変位した場合で系のエネルギーが最低となる結果が得られている。この傾向は表 1.1 に示した両物質の最低温相の様子に対応しているものと考えられ、この方法により従来に比べてより現実的な結果が得られつつある。しかしながらこの計算による電子構造の評価は基本的に基底状態に限られており、計算により得られる一電子励起ギャップが BaTiO₃で約 30%、PbTiO₃では 50%以上測定値より小さいことが指摘されている^{37) 38)}。このため系の励起状態に関する知識あるいは系への電場の導入が必要となる線形、非線形電子分極率の評価は、これまで余りなされていない。また後ほど述べるように、Ti 酸化物誘電体において Ti3d 軌道内電子間相互作用は約 4eV と比較的大きな値が評価されており、これが LDA により適切に取り扱われているかについては定かではない。電子論における第二の立場は波数空間で設定された電子バンド模型にフォノンの影響を考慮した電子-フォノンモデルに基づく研究である^{42) 43) 13)}。通常電子-フォノン相互作用に関する2次摂動によりフォノンの効果が電子系に取り入れられ、誘電率や電気分極の温度変化、混晶系における誘電的性質の組成依存性、あるいは相転移温度に対する同位体効果等の説明が試みられている。この立場からの研究は基本的に遍歴電子描像によるアプローチ

であり、d 電子特有の電子間相互作用の効果や長距離静電相互作用の効果は全て一体のバンドを記述するパラメーターに繰り込まれていると解釈され、陽に考慮されることはない。また低周波数領域の物理量を計算する際には熱力学的現象論と合わせて用いられることが多く⁴²⁾、この場合には電子系による影響は自由エネルギーの展開パラメーターの一部として取り扱われてしまう。

酸化物誘電体と直接関連のある研究ではないが、電子－格子結合系に電子間相互作用の効果を検討した研究で本研究と直接関係のあるものとして、Nagaosa 等による理論的研究を挙げることができる⁴⁴⁾。これは 1 次元電荷移動型有機錯体で見られる中性相－イオン相転移に対してなされたものであり、2 種類の電子軌道に電子間相互作用並びに電子－格子相互作用が導入され、2 つの相の転移に関連する性質を中心に理論的考察がなされている。本論文第 4 章で述べるイオン状態－Mott 状態の変化はこの研究における上記の相転移と対応するものと考えられる。しかし本論文 4 章 2 節で主に述べる線形、非線形電子分極率や、その格子変位に対する変化等の系の光学的性質については、そこではほとんど取り扱われていない。また酸化物誘電体に相当すると考えられるイオン状態において、サイト内電子間相互作用の効果や動的物理量についてもほとんど触れられていない。Nagaosa 等の研究と本論文と関連については、第 4 章でもう一度取り上げることにする。

酸化物誘電体の電子構造とその特徴に関しては、最近の種々の微視的な実験手段により直接観測されることで近年改めて注目されることになった。特に最近の電子分光法やその解析技術の発展に伴い高次の電子励起過程に基づく精密測定や定量的な解析結果が得られるようになり、酸化物誘電体に対して新しい見方がなされるようになってきた。電子構造において酸素－遷移金属間の共有結合性が重要であることを最も直接的に指摘したのは BaTiO₃、SrTiO₃ においてなされた Ti3p→3d 共鳴光電子分光実験によってである^{45) 46)}。この実験により観測された価電子帯の共鳴増大を説明するには、酸素－遷移金属間の共有結合性により基底状態にかなりの割合で Ti3d 軌道に電子が存在することが指摘された。更に SrTiO₃ の Ti2p 内殻 XPS 並びに Ti2pXAS の実験とその

解析により、電子構造に対する定量的な知見が得られるようになった^{47) 48)}。Ti2pXPSの解析によると電子系の基底状態を $a|3d^0\rangle + b|3d^1\bar{L}\rangle + c|3d^2\bar{L}^2\rangle$ (d^n はTi3d軌道に n 個の電子が占める状態を、また \bar{L} は酸素に正孔が存在する状態を表す。)とした場合、 $a = 39.5\%$, $b = 48.2\%$, $c = 12.3\%$ が得られており、基底状態におけるTi3d成分と3d¹成分との割合はほぼ同程度であることがわかる。またTi2pXASの解析によるとTi3d軌道内電子間相互作用は比較的大きく、その値は $U_{dd} = 4\text{eV}$ により実験結果を良く再現することが明かとなった。ここで得られた電子構造の特徴は最近なされた実験とその解析を通して明らかとなったものであり、特にこれらの物質における軌道内電子間相互作用に関してはこれまで余り注目されることはなかった。

以上のことを踏まえて本研究では遷移金属を含む酸化物誘電体を主な対象として、微視的な電子論の立場からそれらの電子-格子系の性質並びに光学的性質について理論的な考察を行ったものである。本研究では上に述べた種々の電子分光実験とその解析により指摘された酸素-遷移金属間電子共有結合性並びに電子間相互作用を電子構造の記述に取り入れ、これらの効果が電子-格子系の性質並びに光学的性質に及ぼす影響を探ることを主眼点とした。変位型強誘電体の上記の性質を調べるにあたり、電子間相互作用の効果についてはこれまで余り着目されることはなかった。種々の電子分光実験から新しく提出された観点から遷移金属酸化物の誘電的性質を探ることは、これまでになされた研究の妥当性を改めて考察すると共に、新しい現象の発見や物質探索の指針に新たな知見を与えるものと考えられる。この様な視点からなされた本研究は、次に挙げる2つの項目をその具体的な目的とした。

- [1] 変位型強誘電体の強誘電性相転移において見られる格子の変位が電子構造に及ぼす影響と、電子共有結合性並びに電子間相互作用との関連について調べる。
- [2] 線形、非線形電子分極率における電子共有結合性と電子間相互作用の効果を調べ、酸化物誘電体において見られる光学的な特性と電子構造の特徴との関連を明らかにする。

この目的をもとに以下では酸化物誘電体に関する実験事実の整理と、上の視点に立っ

た電子－格子系のモデルの設定を行った。モデル設定の際には電子－格子系の性質並びに光学的性質を調べる目的として、静的な格子の変位及び電場－電子系の相互作用が系に導入された。またモデルの解析の際には、特に電子間相互作用並びに電場の効果に対して特定の近似法を導入する事を避け、これらの効果をなるべく正確に取り扱う解析方法を採用した。この様な解析を通して、遷移金属酸化物の分極率の異方性や非線形電子分極率において電子共有結合性が主要な役割を果たすこと、また格子変位による電子系のエネルギーの減少や非線形分極率において電子間相互作用が及ぼす影響が明らかとなる。

本論文は以下4つの章から構成されている。第2章では電子構造に対してなされた電子分光法の実験事実を整理することで、モデルの設定において必要な知見を得る。続く第3章は理論的な枠組みとして2つの節を設けた。3.1節では前章で述べた実験事実をもとに理論的考察に用いる電子－格子系のモデルの設定を行う。3.2節ではこのモデルを解析する際に用いた計算方法の妥当性とその具体的な方法について述べる。第4章では数値計算の結果を示すと共にこれに対する議論を行う。前半の4.1節ではこのモデルにより記述される電子構造と、これが格子の変位により受ける影響について計算結果を示す。後半の4.2節ではこのモデルによる線形、非線形分極率、並びにそれらが格子変位により受ける影響について計算結果を示す。最後の第5章では本研究のまとめと今後の課題について言及する。

参考文献

- 1) T.Mitsui, M.Marutake, and E.Sawaguchi, in *Landolt-Börnstein, New Series*, Group III, Vol.9, Vol.13, edited by K.H.Hellwege, and A.M.Hellwege, Springer-Verlag, Berlin (1969),(1975).
- 2) M.E.Lines, and A.M.Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Clarendon Press, Oxford, (1977).
- 3) 徳永正晴、「誘電体」、新物理学シリーズ 25、倍風館、(1991).
- 4) G.Shirane, J.D.Axe, and J.Harada, *Phys. Rev.* **B2**, 3651 (1970).
- 5) H.Takahashi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **16**, 1685 (1961).
- 6) M.Tokunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 1653 (1987); *ibid.* **57**, 4275 (1988).
- 7) F.Jona, and G.Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover, New York, (1993).
- 8) T.Mitsui, S.Nomura, and E.Nakamura, in *Landolt-Börnstein, New Series*, Group III, Vol.16, Vol.28, edited by K.H.Hellwege, and A.M.Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, (1981)(1990).
- 9) G.Shirane, J.D.Axe, and J.P.Remeika, *Phys. Rev.* **B2**, 155 (1970).
- 10) Y.Yamada, G.Shirane, and A.Linz, *Phys. Rev.* **177**, 848 (1969).
- 11) R.A.Cowley, *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964).
- 12) G.Shirane, R.Nathans, and V.J.Minkiewicz, *Phys. Rev.* **157**, 396 (1967).
- 13) T.Hidaka, *Phys. Rev.* **B48**, 9313 (1993).
- 14) A.F.Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949); *ibid.* **42**, 1065 (1951).

- 15) J.Grindlay, *An Introduction to The Phenomenological Theory of Ferroelectricity*, Pergamon Press, Oxford, (1970).
- 16) J.C.Slater, Phys. Rev. **78**, 748 (1950).
- 17) P.W.Anderson, Paper given at All-Union Conference on Dielectrics, Moscow (1958).
- 18) W.Cochran, Phys. Rev. Lett. **3**, 1412 (1959); Adv. in Physics, **9**, 387 (1960); ibid. **10**, 401 (1961).
- 19) T.Kurosawa, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 1298 (1961).
- 20) Review として J.Shanker, G.G.Agrawal, and N.Dutt, Phys. Stat. Solidi (b) **138**, 9 (1986).
- 21) K.Fajans, and G.Joos, Z. Physik **23**, 1 (1924).
- 22) J.R.Tessman, A.H.Kahn, and W.Shockley, Phys. Rev. **92**, 890 (1953).
- 23) J.Pirene, and E.Kartheuser, Physica **30**, 2005 (1964).
- 24) S.S.Jaswal, and T.P.Sharma, J. Phys. Chem. Solid **34**, 509 (1973).
- 25) E.Iguchi, H.Sawatari, and R.J.D.Tilley, Phys. Stat. Solidi (b) **101**, 333 (1980); E.Iguchi, H.Sawatari, and H.Satoh, J. Solid Stat. Chem. **47**, 239 (1983).
- 26) J.Shanker, and M.P.Verma, Phys. Rev. **B12**, 3449 (1975).
- 27) E.Uzan, and V.Chandrasekharan, Le J. de Physique **34**, 733 (1973).
- 28) A.R.Ruffa, Phys. Rev. **130**, 1412 (1963).
- 29) J.Shanker, and M.P.Verma, J. Phys. Chem. Solid **37**, 639 (1976); J.Shanker, and S.C.Agrawal, J. Phys. Chem. Solid **41**, 209 (1980).

- 30) 今回 J.R.Tessman, A.H.Kahn, and W.Shockley, Phys. Rev. **92**, 890 (1953). の解析をもとに、加法則による解析を再度行った。
- 31) M.Tachiki, and Z.Sroubek, J. Chem. Phys. **48**, 2383 (1968).
- 32) S.T.Pantelides, Phys. Rev. Lett. **35**, 250 (1975); W.A.Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bonds*, W.H.Freeman and Company (1980).
- 33) J.C.Phillips, and J.A.Van Vechten, Phys. Rev. Lett. **22**, 705 (1969); J.A.Van Vechten, Phys. Rev. **182**, 891 (1969).
- 34) S.H.Wemple, and M. DiDomenico, Jr., Phys. Rev. Lett. **23**, 1156 (1969); *ibid.* Phys. Rev. **B3**, 1338 (1971).
- 35) B.F.Levine, J. Chem. Phys. **59**, 1463 (1973); B.F.Levine, Phys. Rev. **B7**, 2591 (1973).
- 36) S.H.Wemple, and M.DiDomenico, Jr., J. Appl. Phys. **40**, 720 (1969).
- 37) R.E.Cohen, and H.Krakauer, Phys. Rev. **B42**, 6416 (1990); *ibid.* Ferroelectrics **136**, 65 (1992), R.E.Cohen, Nature **358**, 136 (1992).
- 38) R.D.King-Smith, and D.Vanderbilt, Phys. Rev. **B49**, 5828 (1994);
- 39) A.V.Postnikov, T. Neumann, G.Borstel, and M.Methfessel, Phys. Rev. **B48**, 5910 (1993).
- 40) R.Resta, M.Posternak, and A.Baldereschi, Phys. Rev. Lett. **70**, 1010 (1993).
- 41) W.Zhong, R.D.King-Smith, and D.Vanderbilt, Phys. Rev. Lett. **72**, 3618 (1994).
- 42) N.Kristoffel, and P.Konsin, Ferroelectrics **6**, 3 (1973)

- 43) C.Totsuji, and T.Matsubara, J. Phys. Soc. Jpn. **60**, 3549 (1991); *ibid.* Prog. Theor. Phys. **84**, 32 (1990).
- 44) N.Nagaosa, and J.Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2735 (1986); *ibid.* **55**, 2745 (1986); N.Nagaosa, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2754 (1986).
- 45) L.T.Hudson, R.L.Kurtz, S.W.Robey, D.Temple, and R.L.Stockbauer, Phys. Rev. **B47**, 1174 (1993).
- 46) R.Courths, B.Cord, and H.Saalfeld, Sol. Stat. Comm. **70**, 1047 (1989).
- 47) K.Okada, and A.Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**, 131 (1993).
- 48) T.Uozumi, K.Okada, and A.Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2595 (1993).

2 酸化物誘電体の電子構造に関する実験事実

前章ではペロフスカイト型遷移金属酸化物の誘電的並びに光学的性質に関する実験事実を、簡単に紹介した。これらの性質の起源をより微視的な立場から探るには、酸化物誘電体の電子状態に対する検討が必要となる。最近この方面での種々の電子分光法の実験とその解析により、Ti 酸化物の電子構造が次第に明らかになりつつある。この章では酸化物誘電体の電子構造に関する光電子分光や X 線吸収分光等の実験事実とその解析結果を整理し、Ti 原子と酸素原子間の軌道混成が大きいこと、Ti 原子での軌道内クーロン相互作用が比較的大きいことについて述べる。一般に物質内の電子構造に起因する誘電的特性は、電子系の基底状態から励起状態への遷移により特徴づけられる。励起エネルギーに有限のギャップを有する系ではその基底状態からギャップを隔てたいくつかの励起状態への遷移が、ラジオ波領域や光の領域における誘電性に支配的であると考えられる。以下では酸化物誘電体における基底状態の性質並びに一電子エネルギーギャップを挟む上下 10eV 程度の電子状態に着目する。

物質の電子構造を調べるにおいて種々の電子分光法はそれを直接観測する手段であり、電子構造に対する多くの有用な情報を与えてくれる。特にこれから述べる光電子分光法は試料に X 線あるいは紫外線を照射することで放出される電子の運動エネルギーとその強度を測定し、試料の電子占有状態における一電子状態密度に関する情報を得ることができる。主に価電子帯を対象として光電子分光実験がなされる場合には、入射光として紫外領域エネルギーの光が用いられることが多い。そのスペクトルの形状及び強度は、光イオン化断面積の違いから入射光のエネルギーに大きく依存することが知られている。更に入射光エネルギーを様々な内殻電子準位励起しきい値に設定することで、電子遷移の高次の過程によるスペクトルの共鳴増大が見られる。これらを利用することで電子準位の帰属やその対称性並びに軌道混成等の様子を明らかにすることができる。

図 2.1 に Tezuka 等により行われた SrTiO_3 の光電子分光スペクトルを ¹⁾、図 2.2 に

Hudson 等により測定された BaTiO₃ の光電子分光スペクトルを示す²⁾。各図におけるエネルギーは Fermi 準位を基準としており、これは試料に取り付けられた金 (Au) 等の金属の測定により決定されている。いずれの光電子分光スペクトルにおいても Fermi 準位以下 2eV から 3eV 程度まではほぼ有限のスペクトル強度は見られず系が絶縁体であることが確認できる。両者で束縛エネルギー 2eV から 8eV 程度までに幅の広いスペクトル強度が見られ、4eV、6eV 及び 8eV 付近を中心とする微細な構造が確認できる。このバンドの存在と微細構造は KNbO₃ 及び KTaO₃ の光電子分光実験においても観測されており^{3) 4)}、ペロフスカイト型酸化物誘電体に共通するものである。Courths 等は入射光エネルギー 21.2eV 及び 40.8eV における O2p 軌道と Ti3d 軌道との光イオン化断面積の違いを利用して、光電子分光スペクトルの解析を行った。この解析により彼らは価電子帯は O2p 軌道成分がおおよそ 85%、Ti3d 軌道成分がおおよそ 15% からなる状態であると主張した⁵⁾。

上述の解析の妥当性と軌道に関する詳しい様子を調べるために、共鳴光電子分光実験とクラスターを用いた理論的な解析がなされた。Hudson 等²⁾及び Courths 等⁶⁾は Ti3p 内殻準位からの電子遷移を利用した共鳴光電子分光実験を利用することで、この価電子帯に含まれる Ti3d 成分の存在を確認した。この実験は入射光エネルギーを Ti3p 内殻準位-Ti3d 準位間のエネルギー差近傍で変化をさせ、光電子分光スペクトルの強度及び形状の変化を調べるものである。以下ではこの共鳴効果について説明する。一般に基底状態として遷移金属 3d 軌道に n 個の電子が存在する状態 (d^n) を考える。Ti3p-3d 準位間エネルギーに等しいエネルギーの光が試料に照射されると、Ti 原子内で次式のような 3p→3d 間の電子双極子遷移が生じる。

$$3p^6 3d^n + h\nu \rightarrow [3p^5 3d^{n+1}]^* \quad (2.1)$$

ここで*は励起状態を表す。続いて 3d 軌道内の電子間相互作用により d 軌道内の 2 個の電子が散乱され 1 個は 3p 内殻準位に戻り、他の 1 個は光電子として試料外に放出さ

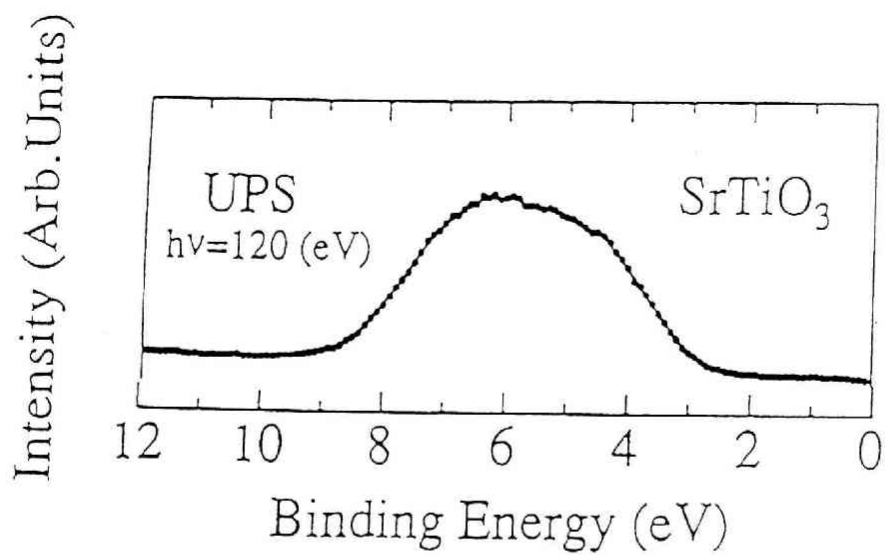


図 2.1: SrTiO₃の光電子分光スペクトル¹⁾。

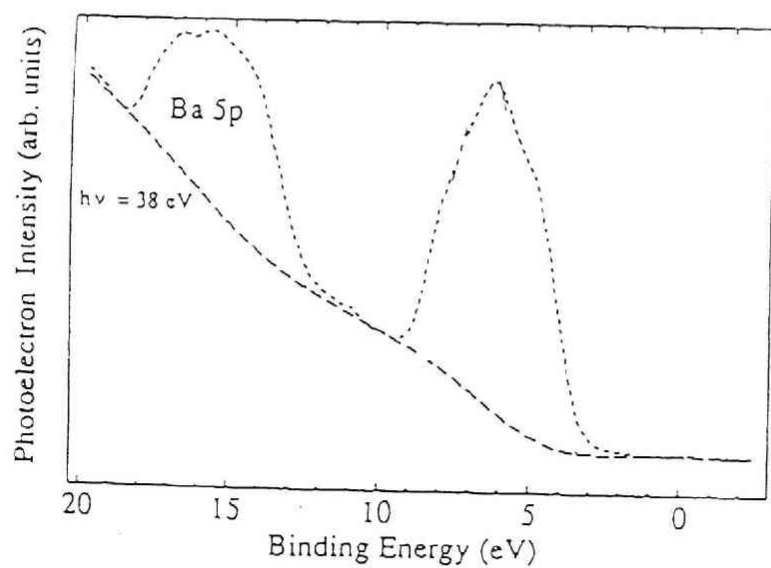


図 2.2: BaTiO₃の光電子分光スペクトル²⁾。

れる。

$$[3p^5 3d^{m+1}]^* \rightarrow 3p^6 3d^{m-1} + e^- \quad (2.2)$$

この電子放出過程は複数の電子準位が関与するオージェ過程（スーパー・コスター・クロニッヒ過程）の一種であり、この過程が通常の光電子放出過程

$$3d^m + h\nu \rightarrow 3d^{m-1} + e^- \quad (2.3)$$

と干渉することで光電子スペクトルの共鳴増大が生じる。さて BaTiO₃、SrTiO₃等の Ti 酸化物において理想的なイオン結晶モデルからこの過程を考えてみる。この場合には基底状態における Ti 原子の電子配置は 3d⁰であり、光照射により 3p 軌道から 3d 軌道へと電子遷移が生じて 3d 軌道内での電子間相互作用は寄与をせず価電子帯の共鳴効果は見られないはずである。一方 O2p 軌道と Ti3d 軌道間の軌道混成により基底状態に Ti(3d¹)O(2p⁵) 状態が存在する場合には、共鳴効果が生じてくる。このことから価電子帯スペクトルの共鳴増大の様子を調べることにより、基底状態における Ti 原子と O 原子との軌道混成の情報を得ることが可能となる。

図 2.3 に Hudson らによって調べられた共鳴光電子分光実験による、価電子帯積分強度の入射光エネルギー依存性を示す²⁾。3p、3d 準位間のエネルギー差は単体の Ti における X 線吸収実験からしきい値 45.9eV であることが調べられている。図では入射光エネルギーがこの遷移エネルギー近傍で積分強度の共鳴増大が見られる。図 2.4 に Bertel 等及び Smith 等による SrTiO₃、単体の Ti 並びに Ti₂O₃の共鳴光電子分光実験の結果を示す^{6) 7) 8)}。図の単体の Ti においては Ti の伝導帯の積分強度を、また Ti₂O₃では主に O2p 軌道からなると思われる価電子帯と Ti3d 軌道からなると考えられる価電子帯それぞれの積分強度の変化を示している。SrTiO₃、Ti₂O₃、Ti の順に基底状態における Ti3d 電子数は増大すると予想されるが、これに従い共鳴増大がより顕著となることがわかり、この共鳴効果が電子間相互作用によるオージェ過程によるものであることが確認できる。価電子帯における共鳴増大は TiO₂においても^{8) 9)}、また入射光エネルギーを Ti2p→3d 内殻しきい値近傍に設定した実験においても観測されている^{10) 11)}。

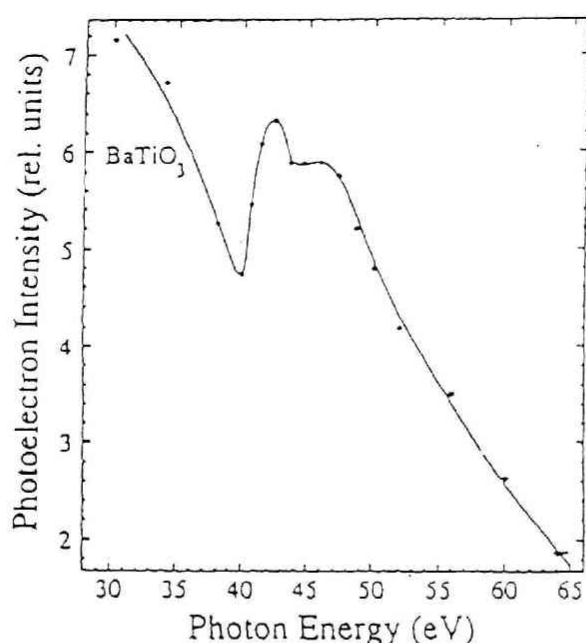


図 2.3: BaTiO₃の共鳴光電子分光スペクトルにおける、価電子帯積分強度の入射光エネルギー依存性²⁾。

SrTiO₃の共鳴光電子分光実験に対して、Courth 等は簡単な解析を行った⁶⁾。彼等は価電子帯の共鳴増大の様子からそこに含まれる Ti 軌道成分を簡単に評価し、基底状態の Ti3d 電子数を 0.9-1.5 個と見積もった。より詳しい共鳴光電子分光実験の解析は Tanaka 等により TiO₂ に対して行われた¹²⁾。解析で得られた価電子帯の Ti2p 共鳴スペクトルの形状は、O2p-Ti3d 軌道間の軌道混成強度と両軌道準位間エネルギー Δ に敏感であることが示され、 t_{π} (π 結合における軌道混成強度) = 1.5 eV、 Δ = 4 eV により Shin 等の実験結果と良い一致が得られている。この値を用いた結果によると、基底状態 $a | 3d^0 \rangle + b | 3d^1 \bar{L} \rangle + c | 3d^2 \bar{L}^2 \rangle$ において $a=41.7\%$ 、 $b=47.0\%$ 、 $c=11.3\%$ が得られており、 d^0 成分と d^1 成分とがほぼ同じ割合で含まれていることがわかる。

次に電子非占有状態である伝導帯に着目する。この領域の電子状態を最も直接的に調べる手段は逆光電子分光 (BIS) 実験である。この実験では試料に一定のエネルギーを持つ電子を照射し、これが電子非占有状態へ緩和する際に放出する光を測定する。そのエネルギー並びに強度を調べることで、非占有状態における一電子状態密度に関する

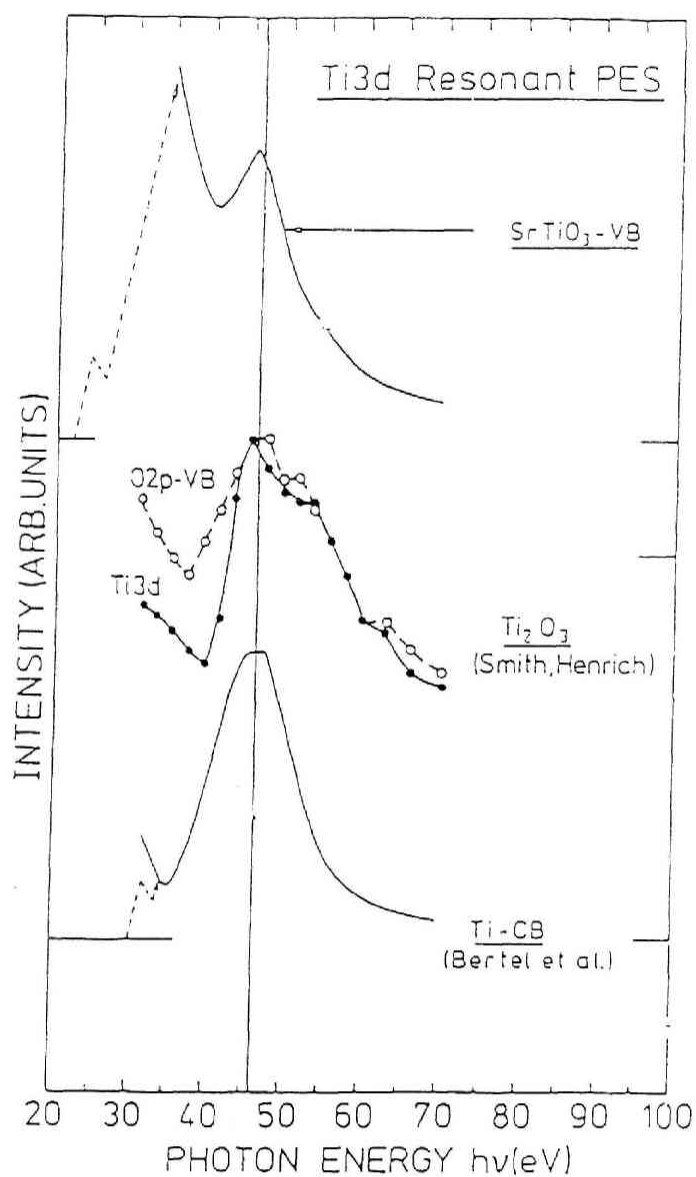


図 2.4: SrTiO_3 , Ti_2O_3 , Ti の共鳴光電子分光スペクトルにおけるスペクトル強度の入射光依存性。 SrTiO_3 では価電子帯の、 Ti_2O_3 では Ti と O に由来する2つの価電子帯の、 Ti では伝導帯の積分強度を表している⁶⁾。

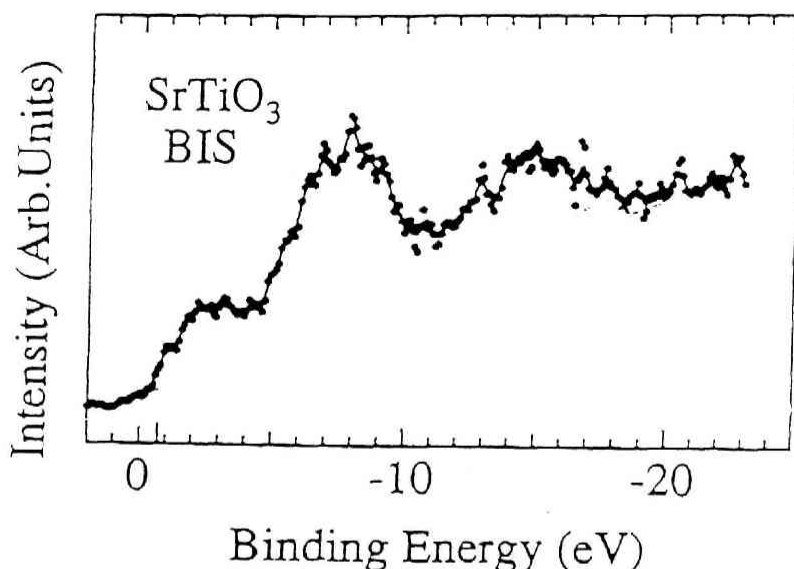


図 2.5: SrTiO_3 の逆光電子分光スペクトル ¹⁾。

る情報が得られる。図 2.5 に Tezuka 等により測定された SrTiO_3 の逆光電子分光スペクトルを示す ¹⁾。エネルギーの原点は光電子分光の実験と同様に試料に取り付けられた金属参照試料の Fermi 準位を基準としている。図 2.5 ではこの Fermi 準位直上からスペクトルの立ち上がりが見られる。光電子分光の実験と合わせると一電子エネルギーギャップはほぼ 3eV 程度と評価できるが、これは光反射の実験から得られる値とほぼ一致する。特に束縛エネルギー -10eV 以上 (Fermi 準位側) のスペクトルに注目すると、約 -3eV 近傍及び -8eV 近傍に中心を持つ比較的幅の広いピークが見られる。しかし、これらの状態がどの軌道に由来するのかについては逆光電子分光実験からのみでは判断できない。

電子非占有状態の軌道を明らかにするために、上の実験結果と合わせて Ti2p 及び O1s 端 X 線吸収実験の結果を見ることにする。この実験では試料に X 線を照射することにより、Ti2p 及び O1s 内殻準位から電子非占有準位へ電子遷移が生じ、その際に吸収される X 線の吸収強度並びにそのエネルギーを測定することで電子非占有状態に関する情報が得られる。また内殻状態から非占有状態への電子遷移は主に光による双

極子遷移であり、この遷移における選択則を利用することで非占有状態の軌道成分を決定することができる。得られた吸収スペクトルの形状は電子非占有状態における部分的な一電子状態密度 (partial density of states) を反映するが、その終状態には内殻に正孔が残されるために解析には注意を要する。図 2.6、2.7 に van der Lann によりなされた Ti2pXAS 及び O1sXAS の結果を示す¹³⁾。同様の結果は de Groot 等によっても¹⁴⁾、また出現電位分光法を用いて Fukuda 等によっても得られている¹⁵⁾。まず図 2.6 の Ti2pXAS では、選択則によりこのスペクトルは主に非占有状態における Ti3d 電子の状態密度を反映している。その吸収スペクトルには X 線のエネルギー 460eV から 470eV までの領域にはほぼ同じ構造を示す 2 組のピークが見られるが、低エネルギー側の 2 本は終状態が $2p_{3/2}$ 正孔状態に、高エネルギー側の 2 本は $2p_{1/2}$ 正孔状態に起因したものである。それぞれの組における 2 本のピークは Ti3d 軌道が酸素八面体中心に位置することで分離した t_{2g} 対称性の軌道と e_g 対称性の軌道とに対応するものである。この結果と先の逆光電子分光の結果を対応させると、BIS における 3eV 近傍のピークが t_{2g} 軌道に、7eV 近傍の微細構造が e_g 構造に対応するものと思われる。また 472eV、478eV 近傍には強度の小さなサテライトスペクトルが見られる。先に述べた解析によれば基底状態に Ti3d¹成分が占める割合は大きく、このため Ti2pXAS 終状態では 3d 軌道に電子が 2 個存在する確率は大きい。従って上のスペクトルを解析することで、3d 電子内に働く電子間クーロン相互作用 (U_{dd}) の大きさを見積もることができる。TiO₆ クラスタを用いた Okada 等の解析によると、主スペクトルとサテライトスペクトルの形状は U_{dd} の値に非常に敏感であり、実験との比較から $U_{dd} = 4\text{eV}$ が得られている¹⁶⁾。この値は Uozumi 等によりなされた TiO₂ 及び Ti₂O₃ の正、逆光電子分光の解析から得られた値 ($U_{dd} = 4.5\text{eV}$)¹⁷⁾ とほぼ同程度であることがわかり、Ti 酸化物に共通な性質であると思われる。

一方 O1sXAS を見ると、O1s→2p 吸収端はおよそ 528eV であり、これより入射 X 線エネルギーの高い領域に見られる X 線の吸収スペクトルは主に O2p 軌道に対応する非占有状態の部分状態密度を反映している。図に示した SrTiO₃ の XAS では 3eV、

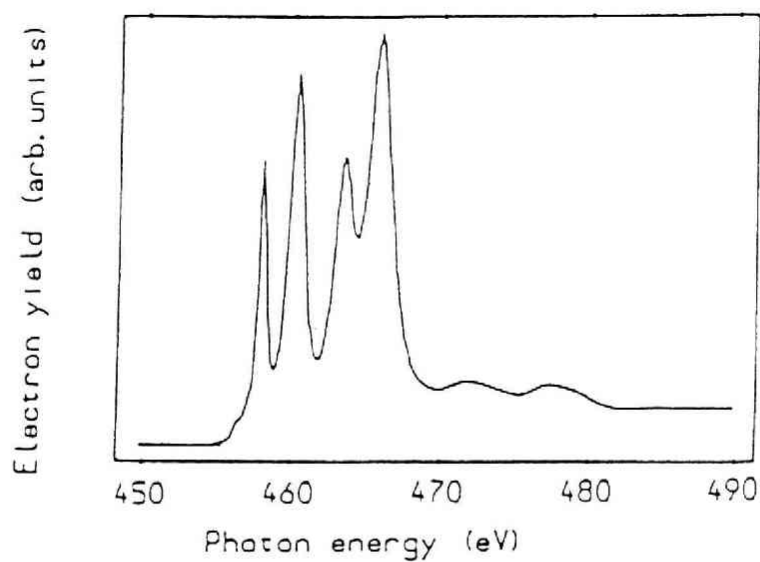


図 2.6: SrTiO_3 の $\text{Ti}2p$ X線吸収分光スペクトル¹³⁾。

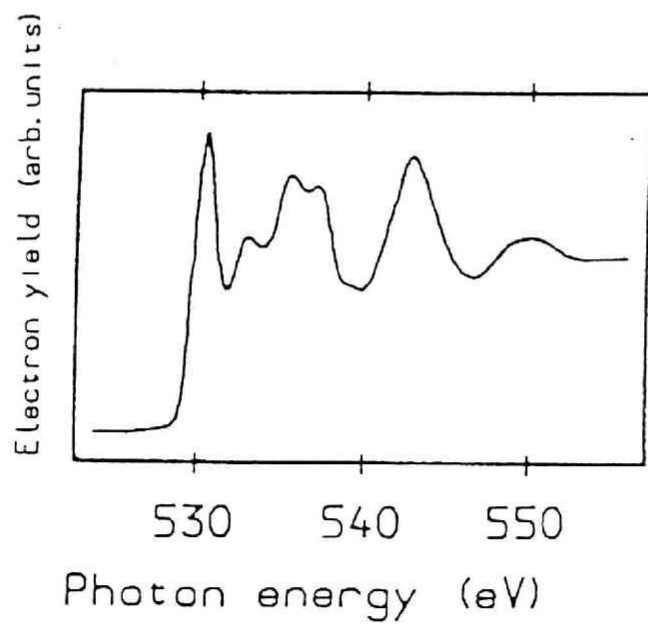


図 2.7: SrTiO_3 の $\text{O}1s$ X線吸収分光スペクトル¹³⁾。

6eV に比較的鋭いピークが見られ、これらがそれぞれ Ti2pXAS で見られた t_{2g} 、 e_g 軌道に相当するものと考えられる。これは Ti3d 軌道と O2p 軌道間の混成により、2p 軌道成分の一部が非占有状態に寄与していることを意味している。しかしこの結果のみでは O2p 成分が非占有状態に占める割合は評価できていない。

大きな共有結合性の存在は、SrTiO₃における Ti2p 内殻準位の光電子分光の定量的な解析からも指摘されている。Ti2p 内殻準位のスペクトルはスピン-軌道相互作用により、 $2p_{1/2}$ 、 $2p_{3/2}$ 状態の 2 本に分離している。このうち高エネルギー側に位置する $2p_{1/2}$ の内殻準位スペクトルの半値幅が、自由な Ti⁴⁺ イオンの計算結果に比べてかなり広がっていることが明らかにされた。これは基底状態に d^0 成分以外に d^1 及び d^2 成分が含まれていることに起因し、これらの状態における Ti3d 軌道の多重項の効果によるスペクトル幅の広がりであると考えられている。TiO₆ クラスタを用いた Okada 等の解析によると $a | 3d^0 > + b | 3d^1 \underline{L} > + c | 3d^2 \underline{L}^2 >$ を基底状態とした場合 $a=39.5\%$ 、 $b=48.2\%$ 、 $c=12.3\%$ が得られており、これは基底状態における Ti の電子数がほぼ 0.73 個であることを意味している¹⁶⁾。

これまでは主に酸素 2p 軌道及び遷移金属 3d 軌道だけに注目し、他の軌道及びアルカリ金属、アルカリ土類金属には余り触れることはなかった。ここでそれらの電子軌道は、注目するエネルギー領域の電子状態に本質的に関与していないことを簡単に述べる。残念ながら現時点ではそれらの電子軌道に対して、共鳴光分光法を用いた軌道成分の確認はなされていない。ここでは他の化合物における分光実験の結果あるいは酸化物におけるいくつかの実験を組み合わせることで、観測されるスペクトルの帰属を行う。SrTiO₃、BaTiO₃、KTaO₃ 及び KNbO₃ においては価電子帯から束縛エネルギー 30eV 程度の領域まで光電子分光の測定がなされており、この領域には先に示した価電子帯を除いて主に 2 つのピーク構造が見られる^{3) 4) 18)}。束縛エネルギーの大きいピークの位置はおよそ 20eV であり上の 4 つの物質においてほぼ一致していることから、これは O2s 軌道に由来するピークであると考えられる。一方のピークは物質により 13eV から 18eV までその束縛エネルギーが異なり、また TiO₂ ではこのピーク

は観測されていないことから¹⁸⁾ それぞれ Sr4p(SrTiO₃の場合), Ba5p(BaTiO₃の場合) 及び K3p(KNbO₃, KTaO₃の場合) 準位に由来したピークであると考えられる。一方図 2.5 に示された SrTiO₃の逆光電子分光スペクトルでは先に注目したピーク構造より高いエネルギー領域で、8eV 及び 13eV を中心とする幅の広いピークの存在が確認できる。O1sXAS の結果ではこれと同様のピーク構造が見られるが Ti2pXAS では見られず、また Sr を含まない TiO₂ではこの構造は観測されないことから Sr5s 及び 5p 軌道に関する構造であると予想される。

以上電子占有状態並びに非占有状態の電子分光実験とその解析の結果を合わせて述べたが、励起ギャップの上下 10eV 程度の電子状態には主に酸素 2p 軌道と遷移金属 d 軌道が大きな割合を占めていることがわかる。またこの領域の電子状態には次の 2 点においてこれまで考えられていた電子構造と大きく異なっていることが明かとなった。1 点目は基底状態における酸素 2p 軌道と遷移金属 3d(4d) 軌道間の混成が非常に大きいことである。2 点目は Ti3d 軌道内の電子間相互作用が 4eV 程度と比較的大きいことであり、この事実は従来酸化物誘電体の電子状態を論ずるにあたりほとんど考慮されていないと言える。従って次章では酸素 2p 軌道と遷移金属 d 軌道のみに着目し、これらの軌道における上述の特徴を考慮することで誘電性を記述するモデルの設定を行う。

参考文献

- 1) Y.Tezuka, S.Shin, T.Ishii, T.Ejima, S.Suzuki, and S.Sato, J. Phys. Soc. Jpn.**63**, 347 (1994).
- 2) L.T.Hudson, R.L.Kurtz, S.W.Robey, D.Temple, and R.L.Stockbauer, Phys. Rev. **B47**, 1174 (1993).
- 3) P.Pertosa, and F.M.Michel-Calendini, Phys. Rev. **B17**, 2011 (1978).
- 4) T.Neumann, G.Borstel, C.Scharfschwerdt, and M.Neumann, Phys. Rev. **B46**, 10623 (1992).
- 5) R.Courths, Ferroelectrics **26**, 749 (1980).
- 6) R.Courths, B.Cord, and H.Saalfeld, Sol. Stat. Comm. **70**, 1047 (1989).
- 7) K.E.Smith, and V.E.Henrich, Sol. Stat. Comm. **68**, 29 (1988).
- 8) E.Bertel, R.Srockbauer, and T.E.Madey, Phys. Rev. **B27**, 1939 (1983).
- 9) Z.Zhang, S.P.Jeng, and V.E.Henrich, Phys. Rev. **B43**, 12004 (1991).
- 10) Y.Tezuka, S.Shin, M.Umeda, and T.Ishii, Abstracts of the sectional meeting of the Physical Society of Japan, (1993) Part 2, P.221.
- 11) Y.Tezuka, S.Shin, M.Umeda, and T.Ishii, Abstracts of the annual meeting of the Physical Society of Japan, (1993) Part 2, P.203.
- 12) A.Tanaka, and T.Jo, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 2788 (1994).
- 13) G.van der Laan, Phys. Rev. **B41**, 12366 (1990).
- 14) F.M.F. de Groot, J. Faber, J. J. M. Michiels, M.T.Czyżyk, M.Abbate, and J.C.Fuggle, Phys. Rev. **B48**, 2074 (1993).

- 15) Y.Fukuda, 私信.
- 16) K.Okada, and A.Kotani, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **62**,131 (1993)
; K.Okada, T.Uozumi, and A.Kotani, Jpn. J. App. Phys. Suupl. **32-2**, 113
(1992).
- 17) T.Uozumi, K.Okada, and A.Kotani, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 2595 (1993).
- 18) S.P.Kowalczyk, F.R.McFeely, L.Ley, V.T.Gritsyna, and D.A.Shirley, Sol. Stat.
Comm. **23**, 161 (1977).

3 モデル設定と計算方法

3.1 電子-格子系のモデルの設定

前章で述べた実験事実をもとに、この章では酸化物誘電体の誘電的性質を調べる上で用いた理論的モデルについて述べる。前述のように本研究の目的は電子間相互作用や電子共有結合性が、格子変位による電子系の変化や系の光学的性質に及ぼす効果を調べることである。計算技術等の制限からモデルで取り扱われる電子軌道並びに相互作用については、現実の酸化物誘電体に対するモデルと比べてかなり簡単なものを用いざるを得ない。従ってモデル設定の際には、電子系に特に上の2つの効果を取り入れること、また強誘電相に相当する格子変位の効果をモデルに導入すること、並びに分極率等を評価するための電場と電子系との相互作用を考慮することの3点に主眼を置き、これらの効果を定性的に調べることのできる簡単なモデルを設定した。このような事情を考慮して本節ではまず本研究で用いたモデルハミルトニアン（以下これを単に本モデルと呼ぶ）を示し、これについての簡単な解説を行うことにする。次に本モデルを設定する際の背景となった、ペロフスカイト型酸化物誘電体の電子-格子系に対するモデルについて考え、これと本モデルとの関連について述べる。このような現実の物質に則したモデルの設定並びに考察を通して、本モデルで導入された電子軌道や相互作用と現実の電子構造との対応、並びに本モデルにおいて考慮されることのなかった効果等についての知見が得られるものと考えられる。

まず本研究で用いたモデルハミルトニアンについて述べる。本モデルでは酸化物誘電体の低エネルギー領域の電子構造を担うと考えられる遷移金属 d 軌道並びに酸素 $2p$ 軌道のみを取り扱い、これら2種類の原子軌道を用いてハミルトニアンを記述する。先に述べたようにこれらの電子軌道において軌道混成の効果並びに電子間相互作用の効果を取り入れることをモデル設定の主眼点とし、これらの効果を定性的に調べることのできるモデルとして、簡単な一次元格子モデルを設定した。ここでは一次元鎖方向

に酸素原子並びに遷移金属原子が交互に配置され、各原子内にはそれぞれ一種類の d 軌道並びに p 軌道を導入する。また強誘電相を想定して格子の変位をモデルに導入するが、これは一次元格子方向（以下 z 方向）への遷移金属原子の静的な変位のみを考慮する。この格子変位により酸素－遷移金属原子間の軌道混成強度が交互に変化するものと考え、これを電子系のモデルに取り入れる。更に系に電場を導入することで、この応答として線形、非線形電子分極率を評価することにする。電場の周波数は系の電子励起ギャップより充分小さいとしてこれを静電場として取り扱い、その方向を z 方向とする。以上のことを考慮して設定されたモデルを次式に、またその模式図を図 3.1 に示す。

$$H = H_0 + H_F \quad (3.1)$$

$$H_0 = H_{ion} + H_t(\delta a) \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} H_{ion} = & \epsilon_d \sum_{i\sigma} d_\sigma^\dagger(i) d_\sigma(i) + \epsilon_p \sum_{i\sigma} p_\sigma^\dagger(i) p_\sigma(i) \\ & + U_d \sum_i n_{d\uparrow}(i) n_{d\downarrow}(i) + U_p \sum_i n_{p\uparrow}(i) n_{p\downarrow}(i) \\ & + V \sum_i n_d(i) (n_p(i) + n_p(i+1)) \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$H_t(\delta a) = \sum_{i\sigma} \left(-(t + \tau \delta a) d_\sigma^\dagger(i) p_\sigma(i) + (t - \tau \delta a) d_\sigma^\dagger(i) p_\sigma(i-1) \right) + c.c. \quad (3.4)$$

$$H_F = eF \sum_{i\sigma} \left((R_i + \delta a) d_\sigma^\dagger(i) d_\sigma(i) + (R_i + a) p_\sigma^\dagger(i) p_\sigma(i) \right) \quad (3.5)$$

ここで H_0 は格子変位の影響を含んだ電子系のハミルトニアン、また H_F は電場と電子系との相互作用を表すハミルトニアンである。 H_{ion} の第 1、2 項は電子の軌道エネルギーを表す項であり、ここで $d_\sigma^\dagger(i)$ 並びに $p_\sigma^\dagger(i)$ は d 軌道並びに p 軌道におけるスピンの σ 電子の電子生成演算子、 i は格子を識別する沿え字である。また ϵ_d 並びに ϵ_p はそれぞれ遷移金属 d 並びに酸素 2p 軌道の軌道エネルギーを表す。 H_{ion} の第 3、4 項はサイト内電子間相互作用の効果を表し、 U_d 並びに U_p はそれぞれ d, p 軌道内の電子間相互作用を、また $n_{d\sigma}(i)$ は $n_{d\sigma}(i) = d_\sigma^\dagger(i) d_\sigma(i)$ ($n_{p\sigma}(i)$ も同様) で定義される。 H_{ion} の第 5 項は隣接サイト間電子間相互作用を表す項であり V は電子間相互作用の強度を、ま

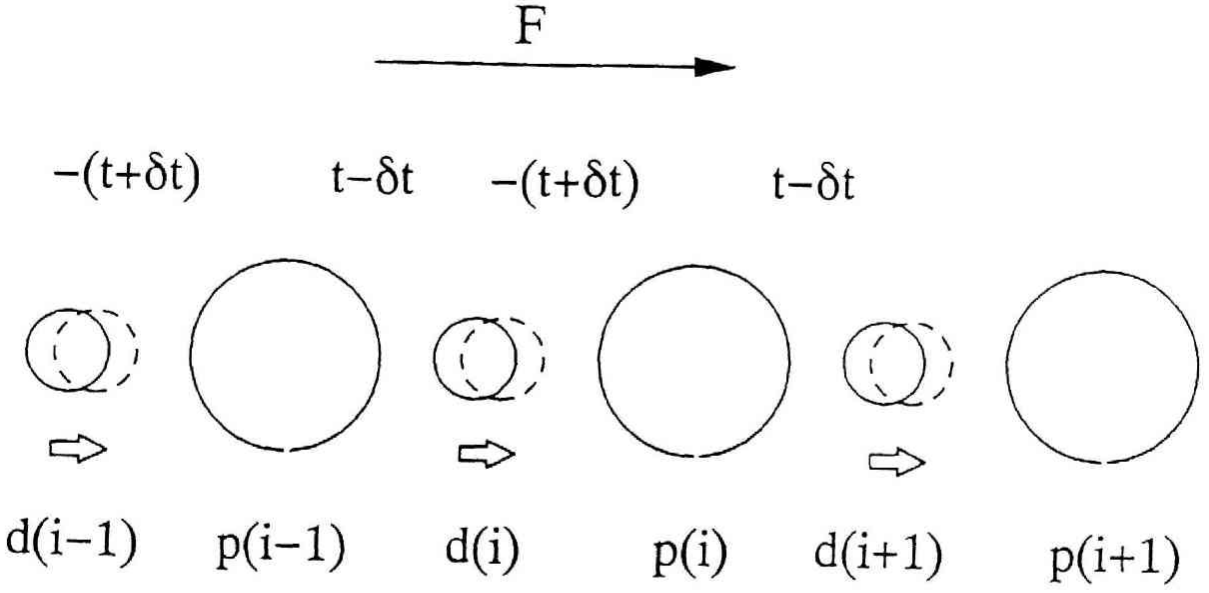


図 3.1: 本計算に用いた酸素-遷移金属鎖モデル。

た $n_d(i)$ は $n_d(i) = n_{d\uparrow}(i) + n_{d\downarrow}(i)$ ($n_p(i)$ も同様) で定義される。式 (3.2) の第 2 項 $H_t(\delta a)$ は隣接する p 軌道 - d 軌道間の軌道混成項である。図 3.1 で示された様に各遷移金属原子は一様に z 方向に変位 (変位距離: δa) すると考え、これが軌道混成強度 t を $t \pm \delta t$ ($\delta t = \tau \delta a$) と変化させるものとする。式 (3.1) の第 2 項 H_F における F は局所的な電場を表し、以下これをパラメーターとして扱う。ここで R_i は i 番目の単位格子における遷移金属原子の位置を、また a は格子の歪みの無い場合の遷移金属-酸素原子間距離を表す。本研究ではこのモデルハミルトニアンをもとに理論的な解析並びにその結果をもとに議論を行ったが、その具体的な解析方法並びに計算結果については次節以降で詳しく述べることになる。

本節の以下では代表的な酸化物誘電体としてペロフスカイト型酸化物誘電体を対象として、その誘電的性質の記述に適當であると考えられる電子-格子系のモデルについて考察し、先のモデルハミルトニアンとの関連を議論する。この様な具体的な物質に則したモデルについての考察を行うことで、本モデルの背景、そこで導入された電子軌道や相互作用の具体的な起源、また具体的な物質における電子構造との対応が明らかになるものと考えられる。以下の考察は次の 3 つの段階に分けて行う。[1] では電

子系を記述するモデルを考察する。ここではまず点電荷モデルにより関与する軌道電子のモデル化を行い、次に軌道混成の効果を取り入れる。[2] 強誘電相で見られる原子変位を静的に取り扱い、この効果を[1]で設定した電子系のモデルに取り入れる。[3] この系における誘電応答を議論するために電子系と電場との相互作用について述べる。

[1] 電子系に対するモデル

ペロフスカイト型誘電体を対象として、この低エネルギー領域の電子構造を記述するモデルの考察を行う。ここでは構成原子として必ず含まれる酸素原子及び遷移金属原子のみをモデルの対象とし、それぞれの2p軌道及び3d(4d,5d)軌道をモデルに考慮する。先の実験結果から構成元素中の他の原子並びに酸素、遷移金属中の他の軌道は基底状態から数eV領域の励起状態には本質的に関与しないと考えられ、これらをモデルの対象から外すことは妥当と思われる。これはペロフスカイト型結晶では5つのd軌道と9つの2p軌道を取り扱うことになる。光電子分光実験の解析によると、基底状態に含まれる $|d^0\rangle$ 状態と $|d^1\bar{L}\rangle$ 状態との割合はほぼ同程度であり、このことは酸化物誘電体を結合の性質で分類するならばイオン結晶と共有結合性結晶の中間に位置することを示している。ここではまず点電荷モデルの立場から関与する軌道電子の電子構造を考察し、これに軌道混成効果を導入する。

しばらくは記述の便利のためにd軌道に対しては電子描像を、p軌道に対しては正孔描像をとるが、最終的には全て電子描像でモデルを書き下す。まず第零近似の基底状態として酸素2p軌道に対して $2p^6$ 状態、遷移金属d軌道に対しては d^0 状態（以下これを $O(2p^6)M(d^0)$ と書く）を考え、これから励起状態 $O(2p^5)M(d^1)$ への遷移を考える。この遷移エネルギーは、波動関数の広がり並びにスピン-軌道相互作用を無視した範囲で次式で表される。

$$\Delta E = E(M(d^0) \rightarrow M(d^1)) + E(O(2p^6) \rightarrow O(2p^5)) + V_{e-h} \quad (3.6)$$

ここで $E(M(d^0) \rightarrow M(d^1))$ 及び $E(O(2p^6) \rightarrow O(2p^5))$ はそれぞれ固体内で遷移金属 d^0 状態に電子を一個加えるのに必要なエネルギー及び酸素 $2p^6$ 状態から電子を一個抜き去

るのに必要なエネルギーであり、 V_{e-h} は終状態における酸素サイトの正孔と遷移金属サイトの電子との間に働く静電エネルギーである。上式の第1、2項はそれぞれ次式で表される。

$$E(M(d^0) \rightarrow M(d^1)) = -I_M - A_M \frac{e^2}{2a} - \phi_M \quad (3.7)$$

$$E(O(2p^6) \rightarrow O(2p^5)) = E_O + A_O \frac{e^2}{2a} - \phi_O \quad (3.8)$$

遷移金属としてTi原子を例にとると、式(3.7)の I_M はTi原子の第4イオン価エネルギー(43.24eV¹⁾)にあたり、これは第2項の静電エネルギー(44.58eV(マードルング定数 $A_M = -12.38$ ²⁾, 格子常数 $2a = 4\text{\AA}$)により逆転され、固体内では Ti^{4+} は安定に存在する。また酸素の第二電子親和力(E_O)は負(-8.9eV³⁾)であるため真空中では O^{2-} は不安定であるが、結晶内では第2項のマードルングポテンシャル(23.22eV²⁾)が加わることで O^{2-} イオンは安定化される。酸素サイトから遷移金属サイトへ電子が励起される際には、式(3.7)(3.8)の第3項である周囲のイオンの電子分極の効果と V_{e-h} が加わることで、式(3.6)の励起エネルギーは数eV程度の小さな正の値になると考えられる。以下ではモデルにおいてこれらの励起を簡単に扱うために $E(M(d^0) \rightarrow M(d^1))$ を ϵ_d 、また $E(O(2p^6) \rightarrow O(2p^5))$ を $\epsilon_p^{(h)}$ と記述する。(沿え字 h は正孔に関するエネルギーを意味する。)

Ti酸化物におけるTi3d軌道と酸素2p軌道との混成は大きく、基底状態には $M(d^1)O(2p^5)$ 成分がかなりの割合で混成していることを先の解析結果でみた。このような物質の誘電性を議論するには $M(d^0)O(2p^6)$ 状態からの励起を考えるだけでは不十分であり、 $M(d^1)O(2p^5)$ 状態からの励起が誘電性に大きな寄与を及ぼすものと考えられる。 $M(d^1)$ 状態から遷移金属イオンに電子を付け加える際に必要なエネルギーは、一般に終状態の電子スピンや軌道の状態に依存する。 $d^1(\mu\sigma)$ 始状態から $d^2(\mu\sigma; \nu\sigma')$ 終状態(μ, ν は電子の軌道の状態を、また σ, σ' はスピン状態を表す。)への励起エネルギーを、先に定義した ϵ_d とそれからの差として次式のように表す。

$$E(d^1(\mu\sigma) \rightarrow d^2(\mu\sigma; \nu\sigma')) = \epsilon_d + U(\mu\sigma; \nu\sigma') \quad (3.9)$$

$U(\mu\sigma; \nu\sigma')$ は d 軌道における二電子間相互作用エネルギーと解釈できるが、これは一般に 2 電子のスピン及び軌道状態に依存して $M(d^2)$ 状態は多重項を形成する。ここでは多重項の効果は陽に考慮せず、全ての多重項に対して $U(\mu\sigma; \nu\sigma')$ を平均した値で代表させる^{4) 5)}。この平均の値を U_d で表し、式 (3.9) の右辺第 2 項をこれで置き換えることにする。酸素 $2p^5$ 状態から電子を一個取り去る際に必要なエネルギーも式 (3.9) と同様に書き表せるが、遷移金属イオンの場合と同様に多重項による相互作用強度の違いを無視することで、次式で表すことができる。

$$E(2p^5 \rightarrow 2p^4) = \epsilon_p^{(h)} + U_p^{(h)} \quad (3.10)$$

ここで $U_p^{(h)}$ は 2 正孔間に働く相互作用の平均値と解釈される。

これまで注目するイオンの周囲では、電子状態は固定されていると考えることで電子の励起を考察してきた。実際は周囲のイオンの電子状態は時間、空間的に変動しており、これはマードルングポテンシャルを通して電子の励起エネルギーに影響を与える。電子数揺らぎに起因した動的な静電相互作用の効果は絶縁体においては本来長距離相互作用であるが、ここでは最も相互作用強度の大きい隣接サイト間の相互作用で代表させることとし、隣接するサイトにおける 2 電子間のクーロン相互作用を V で記述する。この効果を導入すると共に、酸素 $2p$ 軌道に対して正孔描像から電子描像に移行して $\epsilon_p^{(h)} \rightarrow \epsilon_p + U_p$, $\epsilon_p^{(h)} + U_p^{(h)} \rightarrow \epsilon_p$ の変換を行うと、点電荷モデルにおけるハミルトニアンは次の 3 項の和により表される。

$$H_{\text{ion}}^{(p)} = H_{\text{ion}}^d + H_{\text{ion}}^p + H_V \quad (3.11)$$

$$H_{\text{ion}}^d = \sum_{i\gamma d\sigma} \epsilon_{\gamma d} d_{\gamma d\sigma}^\dagger(i) d_{\gamma d\sigma}(i) + U_d \sum_{i\gamma d\sigma\gamma'_d\sigma'} n_{\gamma d\sigma}(i) n_{\gamma'_d\sigma'}(i) \quad (3.12)$$

$$H_{\text{ion}}^p = \epsilon_p \sum_{im\gamma p\sigma} p_{\gamma p\sigma}^{(m)\dagger}(i) p_{\gamma p\sigma}^{(m)}(i) + U_p \sum_{im\gamma p\sigma\gamma'_p\sigma'} n_{\gamma p\sigma}^{(m)}(i) n_{\gamma'_p\sigma'}^{(m)}(i) \quad (3.13)$$

$$H_V = V \sum_{ijm\gamma p\gamma d}'' (n_{\gamma d\uparrow}(i) + n_{\gamma d\downarrow}(i))(n_{\gamma p\uparrow}^{(m)}(j) + n_{\gamma p\downarrow}^{(m)}(j)) \quad (3.14)$$

ここで $H_{\text{ion}}^{(p)}$ における沿え字の (p) は、ペロフスカイト型結晶構造の誘電体に対して設定されたモデルを意味する。 γ_d は 5 個の d 軌道を、 γ_p は 3 つの 2p 軌道を表し、 i は単位格子を番号付けするための沿え字 $i = (i_x, i_y, i_z)$ である。 \sum' は軌道とスピン状態がともに同じ状態に対しては和をとらないことを、また \sum'' は隣接するサイト間で和を取ることを意味する。 $p_{\gamma_p\sigma}^{\dagger(m)}(i_x, i_y, i_z)$, $d_{\gamma_d\sigma}^{\dagger}(i_x, i_y, i_z)$ はそれぞれ軌道 γ_p, γ_d 及びスピン σ 状態に対する電子の生成演算子であり、 (m) は単位格子中の 3 つの酸素サイトを識別する沿え字でありその位置は図 3.2 に示した。 $n_{\gamma_d\sigma}(i)$ 及び $n_{\gamma_p\sigma}^{(m)}(i)$ は電子数演算子であり、それぞれ $n_{\gamma_d\sigma}(i) = d_{\gamma_d\sigma}^{\dagger}(i)d_{\gamma_d\sigma}(i)$ 、 $n_{\gamma_p\sigma}^{(m)}(i) = p_{\gamma_p\sigma}^{\dagger(m)}(i)p_{\gamma_p\sigma}^{(m)}(i)$ で定義される。また遷移金属原子 d 軌道に対する結晶場の効果（軌道分裂のエネルギー： $10Dq$ ）を取り入れて、 t_{2g} 軌道のエネルギーを $\epsilon_t = \epsilon_d - 4Dq$ 、 e_g 軌道の軌道エネルギーを $\epsilon_e = \epsilon_d + 6Dq$ とした。また全て電子描像で記述しているため酸素 $2p^0$ 、遷移金属 d^0 状態を真空状態としている。

次に上のハミルトニアンに軌道間混成の効果を取り入れる。軌道混成に対しては隣接する酸素 2p 軌道と遷移金属 d 軌道との間の混成のみを考慮する。ペロフスカイト型酸化物誘電体の場合最近接酸素－遷移金属サイト間軌道混成はその対称性により単位格子中 2 組の σ 結合と 3 組の π 結合に分類され、それぞれの軌道混成項は次式で表される。

$$H_t^{(p)} = H_{x^2-y^2} + H_{3z^2-r^2} + H_{xy} + H_{yz} + H_{zx} \quad (3.15)$$

$$H_{x^2-y^2} = t_{\sigma} \sum_{i\sigma} d_{x^2-y^2\sigma}^{\dagger}(i_x, i_y, i_z) \left(+ p_{x\sigma}^{(1)}(i_x, i_y, i_z) - p_{x\sigma}^{(1)}(i_x - 1, i_y, i_z) \right. \\ \left. - p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z) + p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y - 1, i_z) \right) + c.c. \quad (3.16)$$

$$H_{3z^2-r^2} = t_{\sigma} \sum_{i\sigma} d_{3z^2-r^2\sigma}^{\dagger}(i_x, i_y, i_z) \\ \left(- p_{x\sigma}^{(1)}(i_x, i_y, i_z) + p_{x\sigma}^{(1)}(i_x - 1, i_y, i_z) \right. \\ \left. - p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z) + p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y - 1, i_z) \right. \\ \left. + 2p_{z\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z) - 2p_{z\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z - 1) \right) / \sqrt{3} + c.c. \quad (3.17)$$

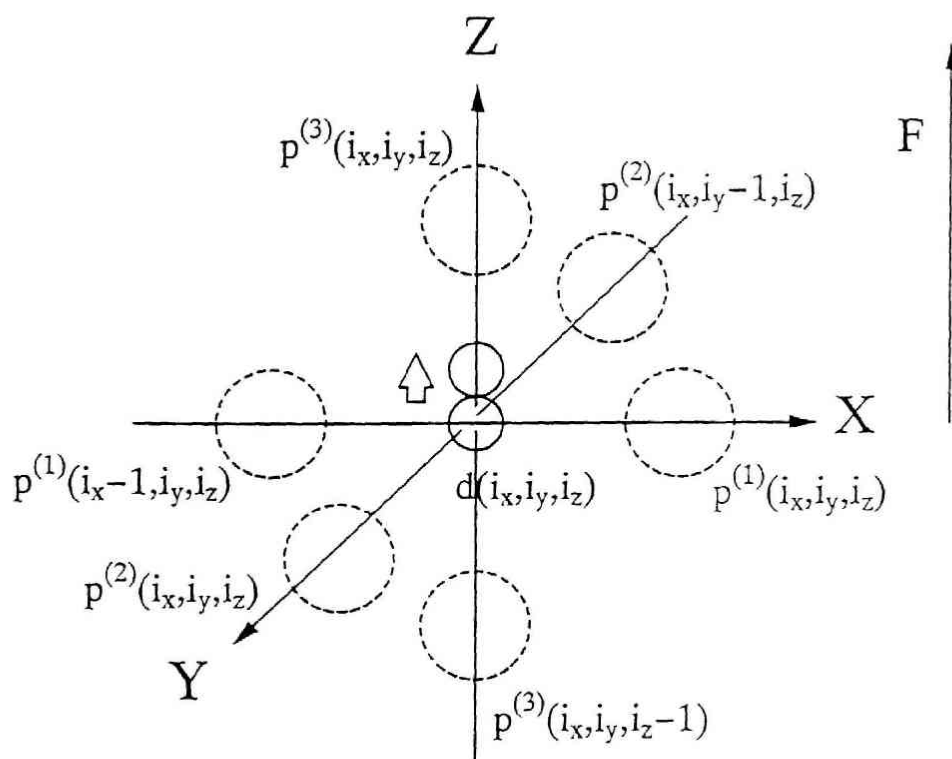


図 3.2: 酸素並びに遷移金属サイトの座標。小さい丸は遷移金属原子を、大きな丸は酸素原子を表す。

$$H_{xy} = t_\pi \sum_{i\sigma} d_{xy\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) \left(-p_{x\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z) + p_{x\sigma}^{(2)}(i_x - 1, i_y, i_z) \right. \\ \left. - p_{y\sigma}^{(1)}(i_x, i_y, i_z) + p_{y\sigma}^{(1)}(i_x, i_y - 1, i_z) \right) + c.c. \quad (3.18)$$

ここで H_{yz} 及び H_{zx} は H_{xy} の式において、 $(x \rightarrow y, y \rightarrow z, (1) \rightarrow (2), (2) \rightarrow (3))$ 及び $(x \rightarrow z, y \rightarrow x, (1) \rightarrow (3), (2) \rightarrow (1))$ の置換を行ったものである。また t_σ 並びに t_π はそれぞれ σ 結合並びに π 結合における軌道混成の強度である。

式 (3.11) の $H_{ion}^{(p)}$ と (3.15) の $H_t^{(p)}$ を合わせて、ペロフスカイト型酸化物の低エネルギー領域における電子構造を記述するモデルと考えられる。この系のラジオ波領域並びに光の周波数領域の誘電的性質には、最低エネルギーギャップ間の電子励起が最も主要な寄与をすると予想されるが、これは主に π 結合を担う酸素 2p 軌道と遷移金属 d 軌道により形成されていると思われる。このことを考慮して本研究で用いるハミルトニアン $H_{ion} + H_t(\delta a = 0)$ (式 (3.1)) で取り扱われている電子軌道は、 $H_{ion}^{(p)} + H_t^{(p)}$ において π 結合を担う遷移金属 d 軌道と酸素 2p 軌道に相当するものと考えることができる。以下の [2][3] において格子の変位及び電場ベクトルは、共にペロフスカイト型結晶の立方晶相における $\langle 100 \rangle$ 方向 (z 軸方向) に導入される。このことから本モデルで取り扱う電子軌道は、 z 軸方向に伸びた一組の π 結合に関与する軌道 ($(d_{yz}, p_y^{(3)})$ あるいは $(d_{zx}, p_x^{(3)})$) に相当すると考えられ、計算により得られる結果はこの電子軌道に起因した誘電的性質を反映しているものと考えられる。しかし $H_{ion}^{(p)} + H_t^{(p)}$ に比べて本モデルでは多くの電子軌道並びに相互作用が除外されており、電子共有結合性や電子間相互作用等が過小評価となることが予想される。また遷移金属原子、酸素原子からなる格子が一次元格子であることにより次元の特異性が結果に反映する場合があることが予想され、結果の解析や現実の物質に対してなされた実験結果との対応には注意を要する。

[2] 静的格子変位の効果

先に設定した電子系のモデルに格子変位の効果を取り入れる。ここでは強誘電相で観測される静的な格子変位にのみ着目し、この変位からの格子の運動は扱わない。こ

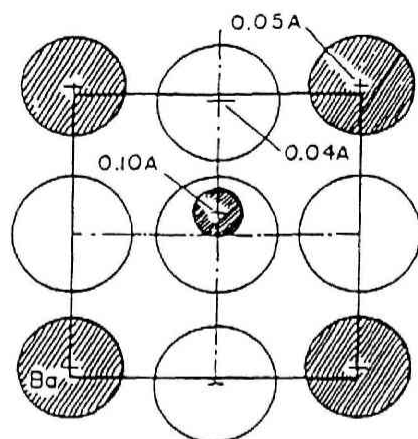


図 3.3: BaTiO₃の強誘電相（正方晶相）におけるイオンの変位⁶⁾。大きな白丸は酸素イオン、小さな黒丸はTi イオン、大きな黒丸はBa イオンを表す。各イオンの大きさには意味はない。

これは凍結されたフォノン近似 (Frozen Phonon Approximation) と呼ばれ、電子-格子系の基底状態や格子振動のエネルギーよりかなり高い励起状態を論じるには妥当な近似であると思われる。一方格子振動程度のエネルギー領域の物理量に対しては格子の動的な性質が反映されこの近似が適当ではなくなることも、また基底状態においても格子の零点振動の寄与を無視していることなどに注意を要する。

図 3.3 に BaTiO₃の正方晶相（強誘電相）において X 線回折並びに中性子回折により決定された各原子の相対位置を示す⁶⁾。図では Ti 原子左右に位置する酸素原子の位置を基準とし、これからの相対的な原子の変位を表している。BaTiO₃において最も顕著な変位を示しているのは八面体中央に位置する Ti 原子であり、この変位により Ti-酸素間距離を上下にそれぞれ 5% ずつ伸縮する事で正方晶 z 軸方向に自発分極が生じている。第 1 章で挙げた全ての強誘電体において強誘電相での格子の自発的な変位が観測されているが、これらに共通し且つ最も顕著な原子変位と思われるものは、八面体中心に位置する Ti, Nb 等の遷移金属原子の分極方向への変位であると言える。このことを考慮してここでは種々の変位パターンを代表するものとして、遷移金属原子の z 軸

方向への変位のみを考える。

遷移金属原子の変位は電子系のハミルトニアンにおける以下の2点に対して、大きな変更をもたらすものと考えられる。1点目はマードルングエネルギーの変化であり、これにより $H_{ion}^{(p)}$ 中のエネルギーパラメーター $\epsilon_d, \epsilon_p, U_d, U_p, V$ 等が変更を受ける。2点目は原子波動関数の重なりの変化であり、遷移金属原子の変位により t_σ, t_π が原子間距離が縮む方向では増大し、逆に伸びる方向では減少する。遷移金属原子の微小変位によるこれらのパラメーターの変化を簡単に考察すると、前者はクーロン相互作用を起源とするため点電荷モデルでは距離の逆数に比例すると予想される。一方後者は隣接サイト間の波動関数の重なり起因するために距離依存性は顕著であり、格子の変化に対して前者より敏感に変動するものと予想される。ここでは格子変位の導入により最も大きな変更を受けるパラメーターは電子軌道混成強度であると仮定し、この効果のみをモデルに取り入れる。遷移金属原子の変位 δa は小さいものとしてその一次の効果のみを考慮すると、格子変位の効果により H_t は次式のような変更を受ける。

$$H_t(\delta a)^{(p)} = H_{x^2-y^2} + H_{3x^2-r^2}(\delta a) + H_{xy} + H_{yz}(\delta a) + H_{zx}(\delta a) \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} H_{3x^2-r^2}(\delta a) = & + (2/\sqrt{3}) \sum_{i\sigma} (t_\sigma + \delta t_\sigma) d_{3x^2-r^2\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) p_{z\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z) \\ & - (2/\sqrt{3}) \sum_{i\sigma} (t_\sigma - \delta t_\sigma) d_{3x^2-r^2\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) p_{z\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z - 1) \\ & + (1/\sqrt{3}) \sum_{i\sigma} t_\sigma d_{3x^2-r^2\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) \\ & \quad \left(-p_{x\sigma}^{(1)}(i_x, i_y, i_z) + p_{x\sigma}^{(1)}(i_x, i_y - 1, i_z) \right. \\ & \quad \left. - p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z) + p_{y\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z - 1) \right) + c.c. \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$\begin{aligned} H_{yz}(\delta a) = & \sum_{i\sigma} t_\pi d_{yz\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) \left(-p_{z\sigma}^{(2)}(i_x, i_y, i_z) + p_{z\sigma}^{(2)}(i_x, i_y - 1, i_z) \right) \\ & - \sum_{i\sigma} (t_\pi + \delta t_\pi) d_{yz\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) p_{y\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z) \\ & + \sum_{i\sigma} (t_\pi - \delta t_\pi) d_{yz\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) p_{y\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z - 1) + c.c. \end{aligned} \quad (3.21)$$

ここで格子変位による混成強度の変化を $\delta t_\sigma \equiv \tau_\sigma \delta a$ 並びに $\delta t_\pi \equiv \tau_\pi \delta a$ で表した。また $H_{zx}(\delta a)$ は上式で $(y \rightarrow x, (2) \rightarrow (1))$ の変換を行ったものである。

本モデルの格子変位に関する項 $H_t(\delta a)$ は、上に示した $H_{yz}(\delta a)$ (あるいは $H_{zx}(\delta a)$) の第2 及び第3 項に相当するものと考えられる。これは H_{yz} (式(3.21))において、格子変位の影響が最も直接的に反映する遷移金属d 軌道とその上下に位置する酸素の軌道のみを取り出したことを意味しており、格子変位により電子系にもたらされる本質的な影響は本モデルにより記述されるものと思われる。しかし本モデルでは格子変位の効果を直接受ける軌道に対してもこれを1 組しか取り扱っていないこと、また格子変位と垂直方向の電子軌道は全て除外されていること等 $H_t^{(p)}(\delta a)$ と比較してかなりの簡単化がなされている。格子の変位に関連した計算結果と測定結果との比較をする際には、上記のことを考慮にいれなければならない。

[3] 電場と電子系との相互作用

この系における誘電的性質を調べるには、電場に対する応答を記述する理論的枠組みを設定する必要がある。ここでは電場の周波数が格子の振動数と電子系のエネルギーギャップの中間領域にある場合のみを扱う。この応答を調べることで光の周波数領域における電子分極率並びに2 次及び3 次の非線形電子分極率を評価することを目的とする。以下電場の周波数は電子系のエネルギーギャップに対して充分小さいものと考えてこれを静電場として扱い、電場ベクトル方向を z 軸方向とする。電場と電子系との相互作用は一般に次のように表される。

$$H_F^{(p)} = eF \sum_{\sigma} \int d\vec{r} \Psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) z \Psi_{\sigma}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

ここで F は巨視的な電場とは異なり、周囲の格子からの双極子電場の効果を繰り込んだ内部電場である。具体的には系の外部から印加される電場に加えて、注目する電子を除いた系内の他の電荷から生じる電場の内で、 $H_{ion}^{(p)} + H_t^{(p)}(\delta a)$ 内のパラメーターに含まれない部分との和により F が記述されるものと考えらる。一般に F はそれを感じる電子の座標の関数であるがここではそれを無視し、以下これをモデル内のパラメー

ターとして扱う。 $\Psi_\sigma(\vec{r})$ は電子場の演算子であり、これを単位格子内の酸素 2p 及び遷移金属 d 原子軌道の波動関数で展開することで次の 2 つの項に分けることができる。

$$H_F^{(p)} = H_F^{(p)dia} + H_F^{(p)off} \quad (3.23)$$

$H_F^{(p)dia}$ は原子軌道に対して対角的な項である。

$$\begin{aligned} H_F^{(p)dia} = & eF \sum_{i\gamma d\sigma} (R_{iz} + \delta a) d_{\gamma d\sigma}^\dagger(i) d_{\gamma d\sigma}(i) \\ & + eF \sum_{i\gamma p\sigma} R_{iz} (p_{\gamma p\sigma}^{(1)\dagger}(i) p_{\gamma p\sigma}^{(1)}(i) + p_{\gamma p\sigma}^{(2)\dagger}(i) p_{\gamma p\sigma}^{(2)}(i)) \\ & + eF \sum_{i\gamma p\sigma} (R_{iz} + a) p_{\gamma p\sigma}^{(3)\dagger}(i) p_{\gamma p\sigma}^{(3)}(i) \end{aligned} \quad (3.24)$$

ここで e は電荷素量 ($e > 0$)、 R_{iz} は $i = (i_x, i_y, i_z)$ 番目の単位格子における中心座標の z 成分である。第 2 項 $H_F^{(p)off}$ は原子軌道に対して非対角的な項であり次式で表される。

$$\begin{aligned} H_F^{(p)off} = & eF \sum_{i\gamma d\gamma p\sigma} d_{\gamma d\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) \left(\lambda_+ p_{\gamma p\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z) + \lambda_- p_{\gamma p\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z - 1) \right) \\ & + c.c. \end{aligned} \quad (3.25)$$

ここで原子軌道関数の重なり積分は小さいとして無視し、また δa の 1 次から始まる項のみを考慮した。各項の係数 λ_\pm は原子波動関数を用いて次式で表される。

$$\lambda_\pm = \int d\vec{r} \phi_{\gamma d}^*(\vec{r} \pm (a \mp \delta a)/2) r_z \phi_{\gamma p}^{(3)}(\vec{r} \mp (a \pm \delta a)/2) \quad (3.26)$$

$H_F^{(p)dia}$ は局所電場と各サイトに位置する電子との相互作用を、一方 $H_F^{(p)off}$ は局所電場による電子のサイト間の移動を表している。 $H_F^{(p)off}$ における結合パラメター $e\lambda_\pm$ は、隣接する電子軌道の波動関数の重なり積分と結合距離との積によりその大まかな大きさが評価されるが、これは $H_F^{(p)dia}$ における結合パラメターの目安 ea に比べて小さいものと考えられる。

本モデルの電場と電子系との相互作用に関する項 H_F は、上式 $H_F^{(p)dia}$ の第 1 項と第 4 項の一部を取り出したことに相当すると考えられる。 $H_F^{(p)dia}$ において考慮された電場 F は、遷移金属 d 軌道とその z 軸方向上下に位置する酸素 2p 軌道間に電場ポテン

シャルの差を生じさせるため、電場により直接的な影響を受けるのは上の 2 つのサイトに位置する電子軌道であると言える。本モデルではこれら 2 つの軌道を取り入れたことに相当しており、電場－電子系の相互作用に関する本質的な効果は本モデルにおいて取り入れられているものと考えられる。しかし H_F においては、(3) に位置する酸素 2p 軌道に対しても一つの軌道が考慮されているのみであり、また $H_F^{(p)off}$ の効果も除外されている。これらの効果を除外したことにより、計算により得られる分極率はやや過小評価となると考えられる。なお $H_F^{(p)off}$ の電子分極率に対する寄与については、Appendix 1 において議論する事にした。

以上ペロフスカイト型酸化物誘電体を想定してその誘電的性質を調べる基礎となるモデルを設定し、これと本モデルとの関連について述べた。本モデルで取り扱った電子軌道と各種の相互作用は現実の電子軌道並びに相互作用に対応付けられるものと考えられ、次章で示される計算結果は実際の物質における誘電的性質を反映しているものと考えられる。一方本モデルでは多くの電子軌道、相互作用を除外しており、上述のように実験結果との比較の際にはこれらの寄与が無視されていることを考慮に入れなければならないと思われる。

3.2 計算方法

この章では前節で設定した電子系のモデルをもとに、その電子状態並びに誘電的性質を計算するための計算方法について述べる。本モデルでは格子系は電子軌道間の混成強度への静的な変化としてのみ取り込まれており、モデルにおける量子力学的な自由度としては電子の自由度のみが考慮されている。従って与えられた軌道間混成強度、電子間相互作用強度等のパラメーターに対して電子系のエネルギー、局所的な電子数等の静的な物理量、電子状態密度等の動的な物理量、更に分極率等の誘電的性質を反映する物理量を計算する方法がここで問題となる。このモデルには酸素サイト内及び遷移金属サイト内の電子間クーロン相互作用、あるいは隣接酸素-遷移金属サイト電子間クーロン相互作用が考慮されており、系は本質的に電子多体系である。電子多体系においては一部特殊なモデルを除いてはその厳密な解は得られておらず、一般的に何らかの近似を導入するかあるいは系のサイズを有限としてその系において数値的に解を得る方法が取られている。

系に含まれるあるパラメーター（温度、電子間相互作用、軌道混成強度、軌道縮重度等）が他のパラメーターより充分小さい（あるいは大きい）場合このパラメーター（あるいはパラメーターの逆数）に関する摂動展開法が良い近似となりこれまで多くの問題に適用され成果を挙げている。本モデルにおける特徴的なパラメーターは酸素 2p 軌道-遷移金属 3d 軌道エネルギー準位差 (Δ)、軌道混成強度 (t)、同一軌道内電子間相互作用 (U_d, U_p)、隣接軌道間電子間相互作用 (V) であるが、これらはいずれも同程度の大きさのエネルギーであり、摂動となる展開パラメーターが存在せず摂動論によらない方法が必要となる。他方多体電子系における非摂動的近似法としては数値繰り込み群法、グリーン関数の切断法、波動関数における変分法、仮想的な場の自由度を記述する演算子を導入しこれに対する近似を行う方法（スレーブ・ボゾン、スレーブ・フェルミオン平均場近似法等）等いくつかの近似法が提唱されているが、その手法が限られたモデルに対してのみ適応可能であったり、あるいは近似の妥当性、信頼でき

る条件等が明確になされていない場合も多い。

以上のことを考慮して本研究では、数値計算による方法をとることにする。誘電体あるいは電子－格子結合系の分野では多体電子論の観点からの解析がほとんど無い現状では、その効果の概観を得るにはこれは適した方法であると考えられる。有限サイズにおける数値計算法は、大きく分けて量子モンテカルロ法と系のハミルトニアンを厳密に解く厳密対角化法とに分けられる。共に系のサイズを有限に限るために種々の現象を記述する際にサイズ分の一以下の波数に関する議論は不正確となり、金属における輸送現象等のフェルミ準位近傍の電子状態が本質的に関与する現象の記述には不向きである。しかし本モデルのように絶縁体を対象とする場合には、得られた物理量に対するサイズ効果に注意することで充分適切な解析法となり得る。有限系における計算法の一つである量子モンテカルロ法では比較的大きな系が扱えること、また有限温度の物理量が計算できることなどの利点が多いが、低温ではいわゆる負符号問題と言う物理的に意味の無い結果を与えてしまう困難が生じる。この一般的な回避法については現在のところ明確にされていない。厳密対角化法では基本的に絶対零度における物理量のみを扱い、また扱える系のサイズは量子モンテカルロ法に比べて小さくそのサイズ効果には注意を要する。しかし量子モンテカルロ法での負符号問題の原因となる統計操作を用いることはなく、数値計算の精度の範囲で厳密に固有値、固有ベクトルを求めることができる。モデルに導入される相互作用に対しても大きな制限はなく、多体電子系を理論的に解明する一手段としてこれまで大きな成果を挙げている。以上のことを考慮して本研究では、モデルハミルトニアンの解析に対しては系のサイズを有限に制限してこの範囲で厳密に種々の物理量を計算する、有限サイズの厳密対角化法を用いることにする。以下に述べる Lanczos 法並びにリカージョン法はこの方法における代表的な数値計算法であり主に Gagliano 等⁷⁾、Haydock 等^{8) 9)}により多体電子系に適用されたものであるが、今回それらを改良、修正することでモデルの解析に用いることにした。

このモデルで陽に扱う自由度は電子の自由度のみであり、 N 個の酸素サイトと N 個

の遷移金属サイトを含む有限の系（以下この系を $(NO + NM)$ と表す。）の状態は次のような第二量子化された電子の波動関数で記述できる。

$$|n_{1M}, n_{1O}, \dots, n_{iM}, n_{iO}, \dots, n_{NM}, n_{NO}\rangle \quad (3.27)$$

ここで n_{iM} 及び n_{iO} は i 番目の単位格子中に含まれる遷移金属及び酸素軌道内の電子状態を表すもので $|0\rangle$ 、 $|\uparrow\rangle$ 、 $|\downarrow\rangle$ 、 $|\uparrow\downarrow\rangle$ の4つの状態で記述される。この関数系は完全直交関数系をなし、前節のハミルトニアンはこの表示で表現されている。さてこの状態の総数は 4^{2N} 個、ハミルトニアン行列要素の次元は $4^{2N} \times 4^{2N}$ 個であり単位格子数 N の増大と共に非常に速やかに増大し、数値計算機の限界に達してしまう。通常小次元行列の対角化に用いられる Jacobi 法あるいは House-Holder 法は行列の相似変換法を繰り返すことで行列を対角化あるいは3重対角化するものであるが、この方法ではハミルトニアン行列そのものの大規模行列の対角化を扱わなければならない本研究での計算には不向きである。本研究で用いた Lanczos 法は反復法的一种であり、初期状態ベクトルに対して反復を繰り返すことで与えられた行列を3重対角化するものであり、大規模行列を扱うには最も適切な方法であると言える。本研究では基底状態の物理量を計算する際には、全てこの Lanczos 法とこれに続くパイセクション法を^{10) 11)}、あるいは修正された Lanczos 法 (modified Lanczos method) と呼ばれる Lanczos 法を改良した計算方法を用いた。両者の結果は数値計算の精度の範囲で一致するが、前者の方法はより高速な計算が可能である。

Lanczos 法では与えられた $(N \times N)$ 次元のエルミート行列 H と任意に設定された N 次元の初期ベクトル v_0 に対して下記で述べるような反復を繰り返すことで、三重対角化行列の i 行 i 列対角要素 α_i と i 行 $i+1$ 列の準対角要素 β_i を求めることができる。

$$\alpha_i = v_i^T H v_i \quad (3.28)$$

$$\beta_i = |H v_i - \beta_{i-1} v_{i-1} - \alpha_i v_i| \quad (3.29)$$

ここで T は行列の転置操作を、 $|\dots|$ はベクトルのノルムを表す。ここで v_i は i 番目の

反復により得られた状態ベクトルで

$$v_i = (Hv_{n-1} - \beta_{i-2}v_{i-2} - \alpha_{i-1}v_{i-1})/\beta_{i-1} \quad (3.30)$$

で与えられる。この反復過程は v_0 を初期ベクトルとして、 H を次々とかける操作 Hv_0 、 H^2v_0 、 H^3v_0 ... に相当し、この意味で Lanczos 法は一種のべき乗法と見なすことができる。またこの反復過程により作られた v_1 、 v_2 、 v_3 ... は Gram-Schmidt の方法により直交化されている。

多体電子系のモデルにおいて Lanczos 法を用いる大きな利点として次の 2 点を挙げる事ができる。1 つ目は前述のように、この方法は行列 H を変形する方法ではなく、対角化の過程で状態ベクトル v と H の非零行列要素を取り扱えば良い。このため本研究のモデルのように行列の次元数は大きいがまた零行列要素も多い大規模疎行列の対角化には適した方法であると言える。2 つ目の利点はその反復回数についてである。 $(N \times N)$ 次元行列を完全に三重対角化するには上記の操作を N 回反復する必要があるが、最低固有値及びその周辺 2、3 の励起状態を求めることに限れば N 回より充分少ない反復回数 ($M \ll N$) でそれらが精度良く求まる。 M 回の反復操作の結果得られた $(M \times M)$ 次元三重対角化行列を H_T 、その基底状態の固有値、固有関数をそれぞれ $E_T^{(0)}$ 、 $\vec{\phi}_T^{(0)} = \{\phi_{T1}^{(0)}, \dots, \phi_{TM}^{(0)}\}$ とすると、もとの行列 H の基底状態の固有値 $E^{(0)}$ は $E_T^{(0)}$ で、また対応する基底状態の波動関数 $\phi^{(0)}$ は $\phi_T^{(0)}$ と (3.30) 式の v_i を用いて次式により精度良く求めることができる。

$$\vec{\phi}^{(0)} = \sum_{i=1}^M \phi_{Ti}^{(0)} \vec{v}_i \quad (3.31)$$

今回行った Lanczos 法のテストによると、数百万次元の行列に対しても数百回の反復で基底状態の固有値を精度良く求めることができる。通常静的な物理量を求める際に必要なのは基底状態あるいは基底状態から室温程度までのエネルギーをもつ励起状態の固有エネルギー、固有関数であり、高い励起状態の情報を知る必要はない。従ってこれらの物理量に限れば上の方法により比較的簡便に、また数値計算上の誤差を含むものの厳密に求めることができる。

以上は主に基底状態における物理量の計算方法であり、これを用いてモデルにより記述される静的な物理量と対応する実験結果との比較が可能となる。一方光及び電子を試料に照射しその吸収、透過、非弾性散乱等を用いて物質の電子状態を調べる実験では、系の基底状態からおよそ数 eV から数 10eV までの励起状態がその過程に関与することで様々な励起スペクトルが観測される。この様な動的な物理量の計算は実験結果との比較を行う目的のみならず、このモデルにより記述される状態をより詳細に調べるためにも不可欠である。これを基底状態の計算結果と矛盾無く議論するためには、有限サイズにおいて厳密に励起スペクトルを計算する方法を用いる必要がある。以下は有限サイズの系において厳密に励起スペクトルを計算する方法について簡単に述べることにする。さて前述のように N 次元行列 H に対して N 回の反復 (Lanczos step) を行うことで、系の全ての固有エネルギーと波動関数を原理的に求めることができる。しかしこの方法では膨大な回数 ($\sim 10^7$) の Lanczos step が必要なこと、及び (3.30) 式から求める状態ベクトル $\{v_0, v_1, v_2 \dots\}$ の間の直交関係が数値計算の丸め誤差により次第に失われていくことになり、この方法で励起スペクトルを求めることは實際上不可能である。そこで本研究では励起状態の波動関数及び固有エネルギーを求めなくとも励起スペクトルを直接求めることのできるリカージョン (Recursion) 法を用いることにする。一般に系の励起スペクトルは次の形のグリーン関数で記述される。

$$G(z) = \langle N_0 | A \frac{1}{z - H} A^\dagger | N_0 \rangle \quad (3.32)$$

ここで $|N_0\rangle$ は N 粒子系の基底状態の波動関数、 A は任意の演算子、 $1/(z - H)$ はレゾルベント演算子である。また z は複素数平面に拡張した周波数である。このグリーン関数を有限サイズにおいて厳密に計算するには、まず $A |N_0\rangle$ を Lanczos 法における反復過程 (式 (3.28) から式 (3.30)) の初期ベクトル v_0 とみなし、この反復過程を繰り返すことで得られるベクトル列 $\{v_0, v_1, v_2 \dots\}$ を用いて H (あるいは $(z - H)$) を三重対角化することができる。その逆行列 $1/(z - H)$ を含んだ $G(z)$ は、 H の対角成分 α_i 及

び準対角成分 β_i を用いて次式のように連分数の形に書き表すことができる。

$$G(z) = \frac{\langle N_0 | AA^\dagger | N_0 \rangle}{z - \alpha_1 + \frac{\beta_1^2}{z - \alpha_2 + \frac{\beta_2^2}{z - \alpha_3 + \dots}}} \quad (3.33)$$

$(N \times N)$ 次元行列 H に対する励起スペクトルを厳密に求めるには N 個の $\alpha_i (i = 1 \sim N)$ と $N - 1$ 個の $\beta_i (i = 1 \sim N - 1)$ が必要であるが、連分数の収束は非常に良く数百万次元の行列に対しても数十から百階程度の連分数で収束することを確認している。実際の数値計算においては $z = \omega + i\delta$ (δ は微量) とおき、複素平面実軸から微少にはずれた点で計算を行うことで分数の発散を防ぐことになる。このためグリーン関数の虚部として得られた励起スペクトルは一見連続スペクトルのように見られるが、本来デルタ関数であるピークを有限の δ によりその幅を広げ、近くに存在するピーク同士を重ねているに過ぎない。系のサイズが増すに従い式 (3.33) の極の数は増し、 δ により幅をつけられた励起スペクトルは収束するように見えるが、極の数はあくまで有限個であり、この極の間のエネルギー領域におけるスペクトルの形状に関しては議論できないことに注意しなければならない。以上述べた計算方法により励起状態の固有状態及び固有エネルギーを求めることなく、一粒子及び多粒子励起スペクトルを直接精度良く計算することができる。

次に有限サイズのモデルにおける境界条件について述べる。本モデルは本質的に一次元鎖を基本とするモデルであり、このサイズを有限に制限した場合その端点をどのように処理するかが問題となる。端点における境界条件は、無限系のハミルトニアンの持つ対称性を考慮して以下の様に設定する。本モデルは電子-格子系を記述する項 (H_0) と電子と電場との相互作用を記述する項 (H_F) との 2 項からなる。 H_0 は遷移金属-酸素軌道結合方向に並進対称性を有しており、この項により計算される物理量は有限系においても各格子点で同等となることが望ましい。従って H_0 のみを用いて種々の物理量を計算する際には周期的境界条件を課すことにし、且つこの方法が最もサイズ効果が少ないことが示される。更に系に周期的境界条件を課した場合にはその固有状態は

運動量により分類することができる。このためこれまで述べた数値計算は運動量一定に限られたヒルベルト空間内で行えば良く、これによりサイズの拡大と数値計算の高速化が可能となる。一方 H_F を含めた場合では系の並進対称性はもはや失われており、有限サイズのモデルに対して自由境界条件を課すことになる。一般に端点の影響は種々の物理量に対してサイズ分の一程度の寄与をすると予想され、系のサイズを増大することで端点の影響は小さくなるが、結果に対するサイズ依存性には注意を払わねばならない。

最後に電子分極率の計算方法について述べることにする。一般に周波数に依存した単位格子当たりの電気分極 ($\mu(\omega)$) は次式で表される。

$$\begin{aligned}\mu_i(\omega) = & p_i(\omega) \\ & + \sum_j \alpha_{ij}(\omega = \omega_1; \omega_1) F_j(\omega_1) \\ & + \sum_{jk} \beta_{ijk}(\omega = \omega_1 + \omega_2; \omega_1, \omega_2) F_j(\omega_1) F_k(\omega_2) \\ & + \sum_{jkl} \gamma_{ijkl}(\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3; \omega_1, \omega_2, \omega_3) F_j(\omega_1) F_k(\omega_2) F_l(\omega_3) \quad (3.34)\end{aligned}$$

ここで p は電気双極子モーメント、 α は線形電気分極率、 β 、 γ はそれぞれ 2 次及び 3 次の非線形電気分極率である。また F は局所電場である。本研究で主に注目するのは光の領域における分極率であり、特に電子の励起エネルギーより充分小さくかつ格子振動数より大きい領域に着目する。この領域の分極率の周波数依存性は小さいとして、以下これを考慮しないことにする。この領域の分極率には電子系からの寄与が主なものとなり、電子分極及び線形、非線形電子分極率は、 $H(F) = H_0 + H_F$ をもとに電場の関数として求められた系の基底状態のエネルギー $\langle H(F) \rangle$ から、次式により数値微分法により評価することができる。

$$p = -\frac{1}{N} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\partial \langle H(F) \rangle}{\partial F} \quad (3.35)$$

$$\alpha = -\frac{1}{N} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\partial^2 \langle H(F) \rangle}{\partial F^2} \quad (3.36)$$

$$\beta = -\frac{1}{2N} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\partial^3 \langle H(F) \rangle}{\partial F^3} \quad (3.37)$$

$$\gamma = -\frac{1}{3 \cdot 2N} \lim_{F \rightarrow 0} \frac{\partial^4 \langle H(F) \rangle}{\partial F^4} \quad (3.38)$$

各分極率は全て1次元格子方向成分のみを扱うとして、このテンソルに関する沿え字を落とした。また N はモデルに含まれる単位格子の数を表す。線形電子分極率に関しては、この方法による結果と線形応答理論及び Recursion 法を用いた計算値とは一部のパラメーター領域を除いて数パーセントの範囲で一致することを確認している。

参考文献

- 1) C.E.Moore, *Atomic Energy Levels, Vol. I*, United State Department of Commerce National Bureau of Standards, (1949).
- 2) J.H. van Santen, and F. de Boer, *Nature* **163**, 957 (1949).
- 3) H.Hotop, and W.C.Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731 (1985)
- 4) A.Fujimori, A.E.Bocquet, T.Saitoh, and T.Mizokawa, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **62**, 141 (1993).
- 5) A.Tanaka, and T.Jo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **63**, 2788 (1994).
- 6) F.Jona, and G.Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover, New York, (1993).
- 7) E.R.Gagliano, and C.A.Balseiro, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 2999 (1987);
E.R.Gagliano, E.Dagotto, A.Moreo, and F.C.Alcaraz, *Phys. Rev.* **B34**, 1677 (1986).
- 8) V.Heine, *Solid State Physics* **35**, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull, Academic Press, New York, (1980).
- 9) R.Haydock, *Solid State Physics* **35**, edited by H.Ehrenreich, F.Seitz, and D.Turnbull, Academic Press, New York, (1980).
- 10) 田口義弘、西森秀稔、*物性研究* **45**, 299 (1986).
- 11) 西野友年、博士論文（大阪大学）、(1991).

4 誘電的性質に関する計算結果と議論

この章では先のモデルをもとになされた電子状態の格子変位依存性や電子分極率の数値計算の結果を示し、その起因する物理的原因について検討を行う。4.1 節ではハミルトニアンにおける電子-格子系に関する部分に着目し、その電子構造（電子占有密度、基底状態のエネルギー、電子励起エネルギー等）が格子変位により受ける影響について調べた結果を示す¹⁾。4.2 節では電場と電子系との相互作用項を導入することでこの系における電場への応答を調べ、線形、非線形電子分極率の計算結果と実験との関連について議論する²⁾。

4.1 電子構造と格子変位の効果について

[1] 格子変位を考慮しない場合の電子構造

この節ではまず格子変位を考慮しない場合の電子構造の結果を示し、次に格子変位の影響を考慮することでその変化を調べる。計算には酸素サイト N 個、遷移金属サイト N 個からなるモデル (NO+NM) に対して電子数を $2N$ 個とし、境界条件として周期境界条件を課す。計算に用いる主なパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ を基本とし、これを中心に変化させることで結果のパラメーター依存性を調べる。特に $\Delta = \epsilon_d - \epsilon_p$ は系の励起ギャップと直接関係するパラメーターであり、これを変化させることで種々の物理量の依存性を調べた。計算結果に対するパラメーター依存性を調べる主な目的として、次の 4 項目を挙げる。(1) 上に挙げたパラメーターの値は光電子分光実験の解析やバンド計算の解析により得られた値を参考に設定したものであるが、一意に決定された値ではなく実験や解析によりばらつきがある。この不確かさをパラメーターを変化させることで補う。特に U_d , U_p , V に対してはこれらを変化させることで電子間相互作用の効果を調べる。(2) モデル設定の際に除外された電子軌道の効果が種々のパラメーターに繰り込まれていると考え、この効果をパラメーターを変化させることで定性的に調べる。(3) 物理量のパラメーター依存性を調べるこ

とで、新しい物理現象あるいは物質探索の指針を与える。(4) 特に Δ に対する物理量の依存性調べることで、 Δ の大きな領域で適切な記述である軌道混成強度に関する摂動計算との比較を行う。

まず図 4.1.1 に酸素 2p 電子数 (N_p) の Δ 依存性とそのサイズ依存性を、図 4.1.2 にはそのサイト間電子間相互作用 V による変化を示した。縦軸 N_p はサイト当たりの電子数 $N_p = \langle n_{p\uparrow}(i) + n_{p\downarrow}(i) \rangle$ で定義される。 N_p は Δ の減少に伴い緩やかに減少しており、 $\Delta = 0.5\text{eV}$ 近傍では系のサイズに依らず N_p の顕著な変化が見られる。この N_p の階段状の変化は、より詳細な計算により不連続的な変化であることが示される。 N_p の急激な変化に対応する Δ を以下 Δ_c と記述して、 $\Delta \geq \Delta_c$ の領域をイオン状態 (I 状態)、 $\Delta \leq \Delta_c$ の領域を Mott 状態 (M 状態) と呼ぶことにする。各状態の性質並びにその名前については計算結果を示しながら以下次第に述べていくことにする。(2M+2O) から (7M+7O) まで行われた結果を比較すると、I 状態の Δ の大きな領域では小さな系においても非常にサイズ依存性が小さいことがわかる。 Δ_c 近傍になるとサイズ依存性が顕著となるが、 $|\Delta - \Delta_c| \geq 0.4\text{eV}$ の領域では (6M+6O) あるいは (7M+7O) でその値がほぼ収束していることが示されており、以下では (6M+6O) の場合を中心に計算結果を示すことにする。一方 Δ_c のごく近傍 ($|\Delta - \Delta_c| \leq 0.2\text{eV}$) ではなおサイズ依存性が見られ、特に Δ_c における N_p の不連続な変化が無限サイズの系においても存在するか否かについては明かではない。従って以下この領域の結果に対しては、有限サイズの系の結果として扱うことにする。 N_p の V 依存性を示した図 4.1.2 に着目すると、 V の増大と共に I 状態における N_p の変化は激しくなり、また階段状の変化も顕著となる。 Δ_c の値も V に依存して、 V の増大と共に Δ_c がエネルギーの小さい方向へ移行するのがわかる。

図 4.1.3 に系の励起ギャップ E_1 及び E_s を示す。ここで E_1 は系の一電子励起ギャップであり、系に電子を 1 個つけ加えるのに必要なエネルギーと 1 個取り去るのに必要なエネルギーとの和として $E_1 = E(\uparrow = N+1; \downarrow = N) + E(\uparrow = N-1; \downarrow = N) - 2E(\uparrow = N; \downarrow = N)$ で与えられる。一方 E_s は系のスピン励起ギャップで $E_s = E(\uparrow = N+1; \downarrow = N-1) - E(\uparrow = N; \downarrow = N)$ で定義される。ここで $E(\uparrow = m; \downarrow = n)$ は \uparrow スピン電子 m 個、 \downarrow スピン電子 n

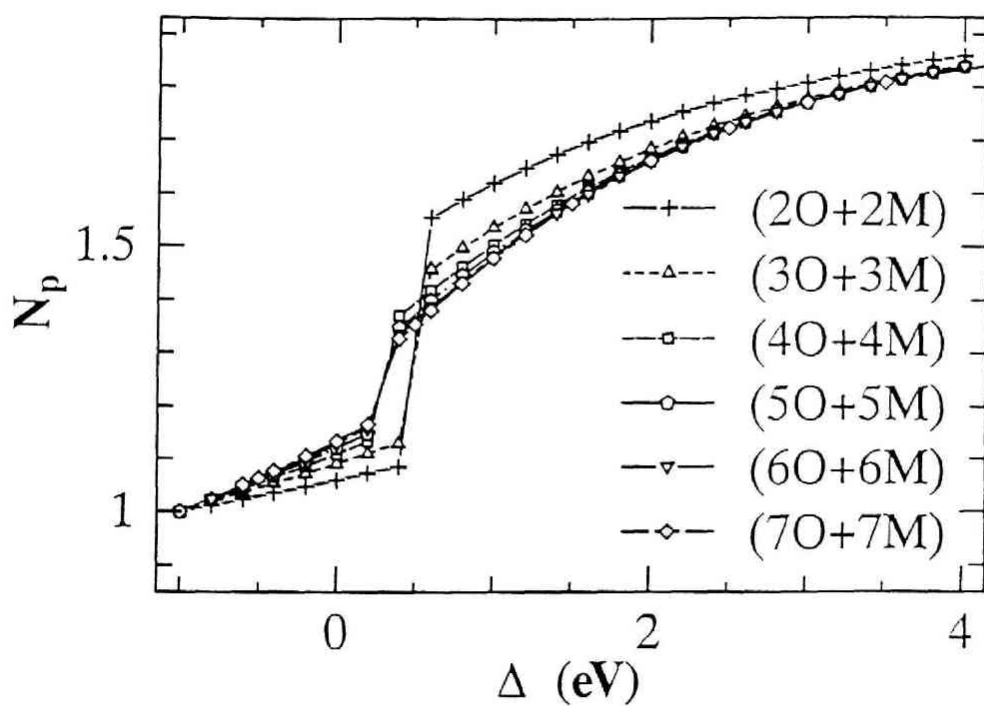


図 4.1.1: N_p のサイズ依存性。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。

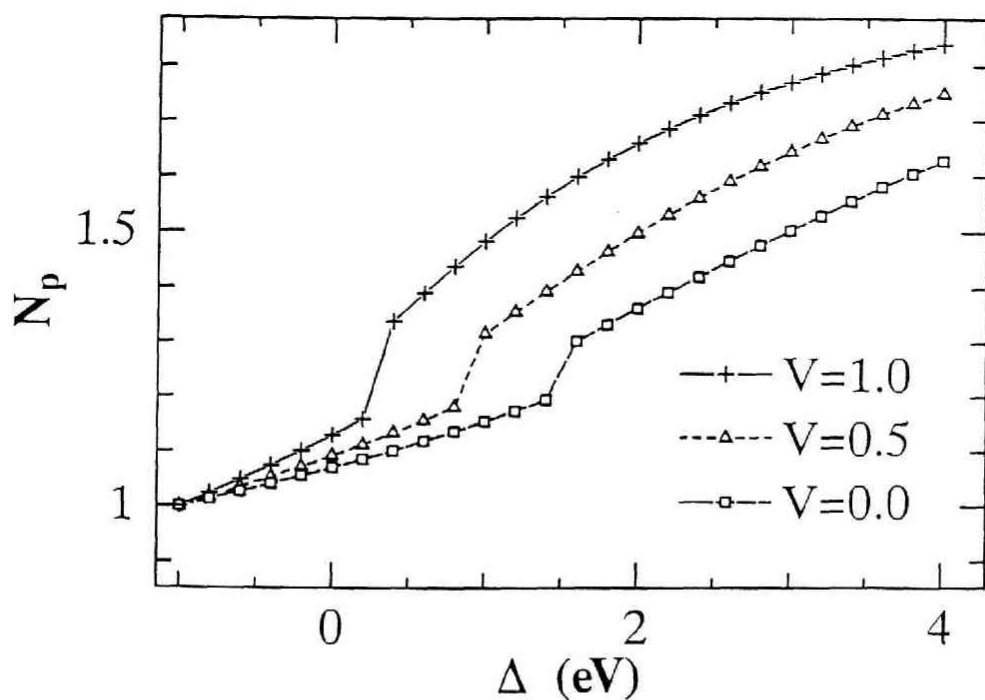


図 4.1.2: N_p の V 依存性。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。サイズは $(60+6M)$ 。

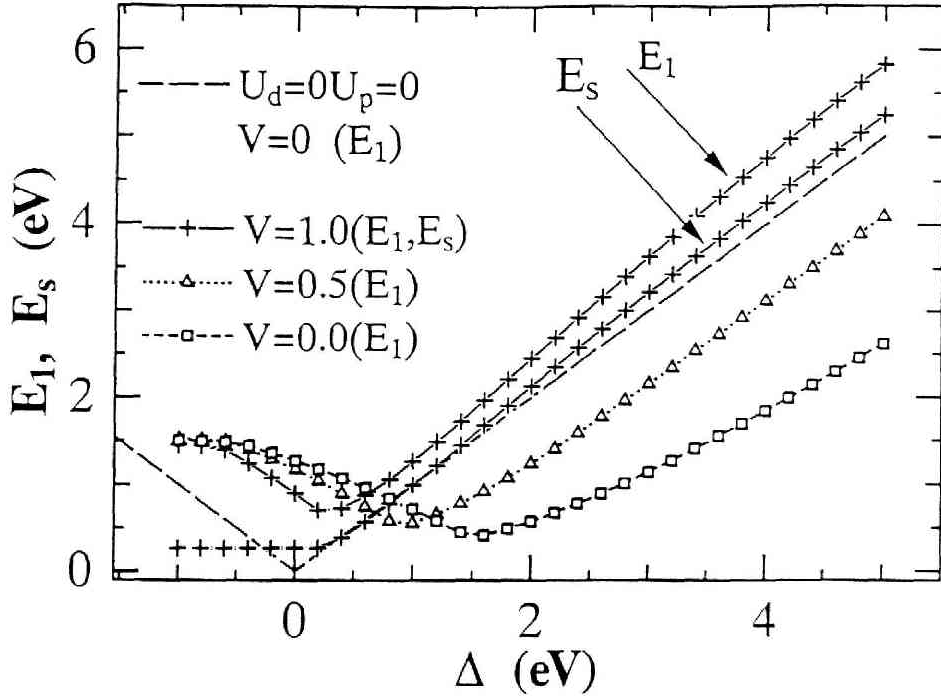


図 4.1.3: 一電子励起エネルギー E_1 とスピン励起エネルギー E_s 。 $V = 1.0\text{eV}$ の場合には両者を、他の場合には E_1 のみを示した。サイズは $(6O+6M)$ 。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。 $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ の場合は解析的な計算結果。

個の系における基底状態のエネルギーである。イオン結晶モデルにおける一電子及び電子-正孔対励起最低エネルギーを、 $O(p^2)M(d^0)$ を基底状態として評価すると、それぞれ $E_1^{\text{ion}} = \Delta - U_p + 4V$ 、 $E_{eh}^{\text{ion}} = \Delta - U_p + 3V$ となる。図 4.1.3 の Δ の大きな領域では E_1 は E_1^{ion} に、 E_s は E_{eh}^{ion} にそれぞれ近いことがわかる。 Δ の減少に伴い E_1 , E_s は共に減少し、 $\Delta = \Delta_c$ で E_1 は有限であるが最小値を取る。Mott 状態では E_1 は再び増大するのに対して、 E_s は非常に小さいが有限の値を維持している。 E_1 の Δ 依存性に着目すると 2 つの点において $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ の場合と他の場合とで異なることがわかる。1 点目は U_d 及び U_p を考慮したことによる変化で、これにより E_1 の傾きは緩やかになる。2 点目は V の増大と共にその勾配が激しくなることであり、これは Δ の減少と共に N_p が減少し、この結果 V に起因した励起ギャップが小さくなることが原因である。SrTiO₃, TiO₂ 等の Ti 酸化物誘電体では、温度に依存しない帯磁率 (SrTiO₃ では反磁性、TiO₂ では常磁性) が観測されており、このことからこの計算に

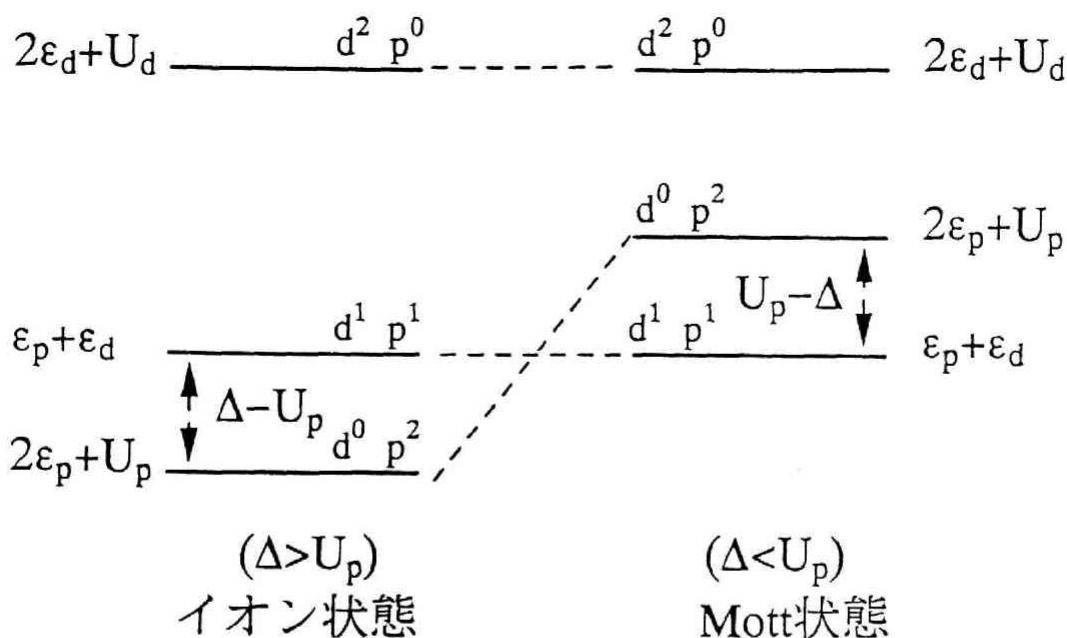


図 4.1.4: $t = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ における Ion 状態と Mott 状態の電子配置とそのエネルギー準位の模式図。

における I 状態に対応していると考えられる。また励起ギャップの大きさを比較すると、上記の物質は $V = 1.0\text{eV}$ の場合では $\Delta = 2.5 \sim 3.5\text{eV}$ の領域に相当すると考えられる。本モデルでは現実の物質を記述するモデルと比較していくつかの軌道が除外されているため、電子間相互作用に関しては過小評価であると思われる。このことを考慮して、以下では上の領域を中心にパラメーターを変化させることで、電子間相互作用については定性的にその効果を調べることにする。

I 状態並びに M 状態における電子状態を $t = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ の場合に以下簡単に考察する。 $t = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ の場合には系の電子状態は各サイトで独立となり、それぞれのサイトにおける波動関数の積として電子状態の記述が可能となる。2つの状態における電子準位の模式図を図 4.1.4 に示した。図には 1 組の酸素-遷移金属原子対における、基底状態と励起状態の電子配置及びエネルギー準位が模式的に示されている。系の基底状態は Δ と U_p との大小関係により、 $M(d^0)O(p^2)$ 状態と $M(d^1)O(p^1)$ 状態とが実現し、前者がこれまでに述べてきた I 状態に、後者が M 状態に相当する。従っ

$t = 0 \text{ eV}$, $V = 0 \text{ eV}$ の場合には $\Delta_c = U_p$ となる。I 状態でのスピン励起は $M(d^0)O(p^2)$ 状態から $M(d^1)O(p^1)$ 状態への遷移により記述されるのに対して、M 状態ではこれは $M(d^\uparrow)O(p^\uparrow)$ 状態と $M(d^\uparrow)O(p^\downarrow)$ 状態間の遷移に対応している。これが両状態における E_g の振る舞いの違いの原因となっている。M 状態における 1 電子励起は酸素－遷移金属間の電荷移動型励起であるが、この状態はサイト内クーロン相互作用が存在することと始めて実現する状態であり、これを本論文では Mott 状態と呼ぶことにする。 t の導入により Δ_c は $t = 0$ の場合の値 ($\Delta_c = U_p$) から Δ の小さい側にずれるが、 Δ_c における N_p の変化は不連続なまま保たれる。また Mott 状態における E_g は、 t の導入に伴いスピン間の相互作用により有限の値を示す。これらと同様な 2 つの状態の存在と状態間の変化については電荷移動型有機錯体の中性相－イオン相転移に関する研究においても指摘されており³⁾、特に Nagaosa 等は理論的にこの問題の解析を行っている⁴⁾。しかし次節で述べる様な線形、非線形電子分極率等の光学的な性質や、イオン状態における電子間相互作用の効果、電子状態密度等の系の動的な性質に関しては、そこではほとんど取り扱われていない。またこれらの研究における中性相が本研究におけるイオン状態に対応しているなど、電荷の配置に関しては両研究で異なったものとなっている。実際の酸化物誘電体を考えた場合、M 状態並びに I 状態－M 状態間の変化が上で示されたものと同じ形で存在するかについては明かではない。従って以下ではペロフスカイト型酸化物誘電体に関する議論は I 状態に限ることとし、M 状態及び I 状態-M 状態間の変化の性質に関しては本モデルにより示される結果として扱う。

より詳しい電子構造を見るために図 4.1.5 に一電子状態密度の Δ 依存性を示した。図の横軸におけるエネルギーの原点は、基底状態に電子をつけ加える際の最低エネルギーと電子を取り去る際の最低エネルギーとの中間に設定した。エネルギー正の領域は電子非占有状態を、負の領域では電子占有状態の状態密度を表している。図において点線は酸素 p 成分、実線は遷移金属 d 成分の部分状態密度 (partial density of states) である。 $\Delta = 3.5 \text{ eV}$ の場合の電子非占有状態に着目すると、主に 3 つの状態密度からなることがわかる。1 つ目は 2.5 eV 付近に位置する大きな重率を持つピークで、これは基底状態に大きな重率を持

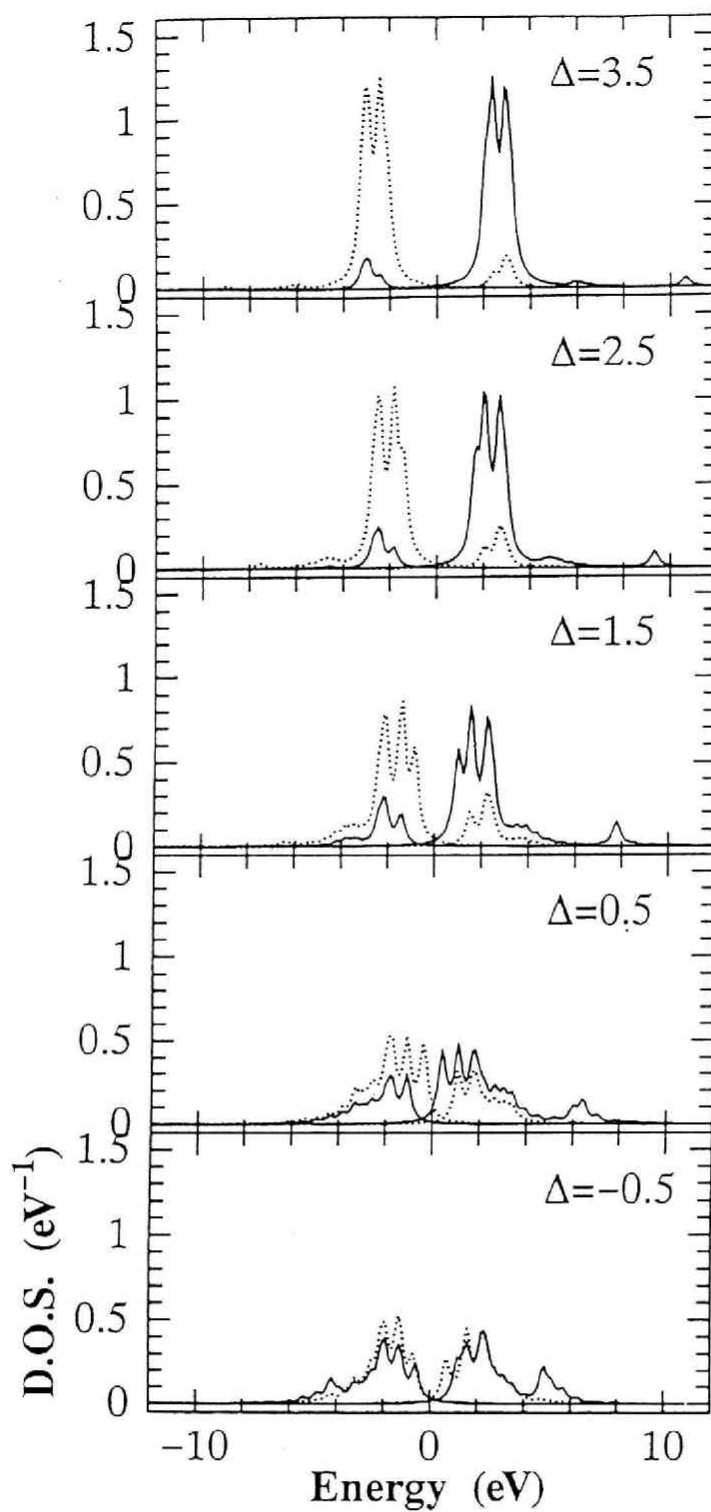


図 4.1.5: 一電子状態密度。点線は酸素 p 電子成分、実線は遷移金属 d 電子成分を示す。サイズは $(60+6M)$ 。用いたパラメータは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。リカージョン法におけるエネルギー変数の減衰パラメータ $\delta = 0.2\text{eV}$

つ $M(d^0)O(p^2)$ 状態から $M(d^1)O(p^2)$ 状態への遷移である。一方この主ピークより高エネルギー側の束縛エネルギー 5eV 並びに 10eV に小さなピーク構造が見られるが、これらは軌道混成により基底状態に $M(d^1)O(p^1)$ 成分が混じることにより生じた状態密度である。これを状態をイオン結晶モデルにより簡単に説明すると、前者は主な基底状態 $\dots O(p^2) - M(d^0) - O(p^2) - M(d^0) - O(p^2) \dots$ に混じる $\dots O(p^2) - M(d^1) - O(p^1) - \underline{M(d^0)} - O(p^2) \dots$ 成分から $\dots O(p^2) - M(d^1) - O(p^1) - \underline{M(d^1)} - O(p^2) \dots$ 状態への遷移でこれは V の存在により始めて現れる状態である。一方後者は $\dots O(p^2) - \underline{M(d^1)} - O(p^1) - M(d^0) - O(p^2) \dots$ から $\dots O(p^2) - \underline{M(d^2)} - O(p^1) - M(d^0) - O(p^2) \dots$ 状態への遷移で、これは U_d の導入により現れる状態で、Hubbard モデルにおける上部 Hubbard 準位に相当する。電子非占有状態側も同様に解釈することができる。図では Δ の減少と共に主ピークの幅が広がり、一電子励起ギャップが狭まると共に上の2つのピークが成長して行くのが見られる。特に M 状態-I 状態間の境界 ($\Delta_c = 0.4\text{eV}$) 近傍では非占有状態の上部 Hubbard 準位はかなりの強度を持ち、一方電子占有側では下部 Hubbard 準位は主ピークと一体となっている。M 状態 ($\Delta = -0.5\text{eV}$) では状態密度は主に4つの状態からなり、軌道混成によりその性質は複雑に混合している。 t が小さい場合の計算並びに図 4.1.4 のエネルギー準位の模式図を参考に状態の帰属を行うと、束縛エネルギーの大きな状態から順に p 電子の下部 Hubbard 準位成分、d 電子の下部 Hubbard 準位成分、p 電子の上部 Hubbard 準位成分、d 電子の上部 Hubbard 準位成分に相当する。

$\Delta = 2.5\text{eV}$ 及び 3.5eV の場合の状態密度は、第2章に示した遷移金属酸化物の正、逆光電子分光の実験結果 (図 2.1, 2.2, 2.5) と対応させることができる。この場合除外された π 結合及び σ 結合に関与する $2p$ 軌道成分の状態が、図に示された電子占有状態から束縛エネルギーの大きい領域にかけて重なって存在すると考えられる。また電子非占有状態においても他の2種類の t_{2g} 軌道からの状態が図に示された状態密度と重なり、また e_g 軌道からの状態がこの高エネルギー側に位置するものと考えられる。図 4.1.5 では V , U_p 及び U_d に起因した強度の小さな状態密度が、主ピークの高エネルギー側に出現しているが、これは実際の物質では他の酸素、遷移金属原子の軌道及びアルカリ、ア

ルカリ土類金属の s 軌道 (4s, 5s, 6s 軌道) に起因する状態に重なり、隠れているものと思われる。

[2] 格子変位による電子構造の変化

この節では遷移金属原子の酸素原子方向への変位を系に導入することで、格子変位における電子系の役割、あるいはこれによる電子構造の変化についての結果を示す。図 4.1.6 に δt を導入した場合の電子系のエネルギーの変化を示す。横軸 $\Delta GE(\delta t)$ は $\Delta GE(\delta t) = (\langle H(\delta t) \rangle - \langle H(\delta t = 0) \rangle) / N$ で定義され、 δt による単位格子当たりの基底状態のエネルギーの変化を表している。いずれの領域においても格子の変位を導入することで電子系のエネルギーが減少することが示される。この傾向は I 状態から Δ を減少させることで $|\Delta GE|$ は次第に増加し、 Δ_c で最大となる。M 状態では再び $|\Delta GE|$ は減少するのが見られるが、その減少の様子は I 状態における傾向よりも緩やかで比較的大きな値を保ったままとなる。 δt 依存性をより詳しく見るために、図 4.1.7 に I 状態における ΔGE の δt 依存性を示した。エネルギーの減少は Δ_c に近づくほど激しくなり、これは特に δt の大きな場合に顕著である。また δt の小さな領域では $|\Delta GE|$ はほぼ δt^2 に従って増大するが、 Δ_c 近傍で且つ δt の大きな領域では δt^2 からずれが見られる。

以下ではここで見た格子変位によるエネルギーの減少をより詳しく調べた結果を示す。図 4.1.8 に種々の格子の変位パターンによる電子系のエネルギーの変化を示した。周期的境界条件を課した $(6O+6M)$ サイズの系においては、群論的な分類により図 4.1.8 に同時に示した 6 つの格子変位パターンが可能となる。これは回転群 C_6 の規約表現でありこのうち E_1 及び E_2 の 2 組のパターンはエネルギー的に縮重しており、 A 、 B 、 E_1 、 E_2 の合計 4 つのモードについて調べた結果を示した。これまで考慮してきた遷移金属原子-酸素原子間距離が交互に伸縮するパターンが A 対称モードである。 B 対称モードは変位の向きが 1 つおきに異なり、2 種類の非等価な酸素サイトを形成する事で電荷密度波を形成するモードである。図 4.1.8 では I 状態並びに M 状態において A 対称性の変位モードにおける $|\Delta GE|$ が最も大きいことが示される。M 状態-I 状態状態間

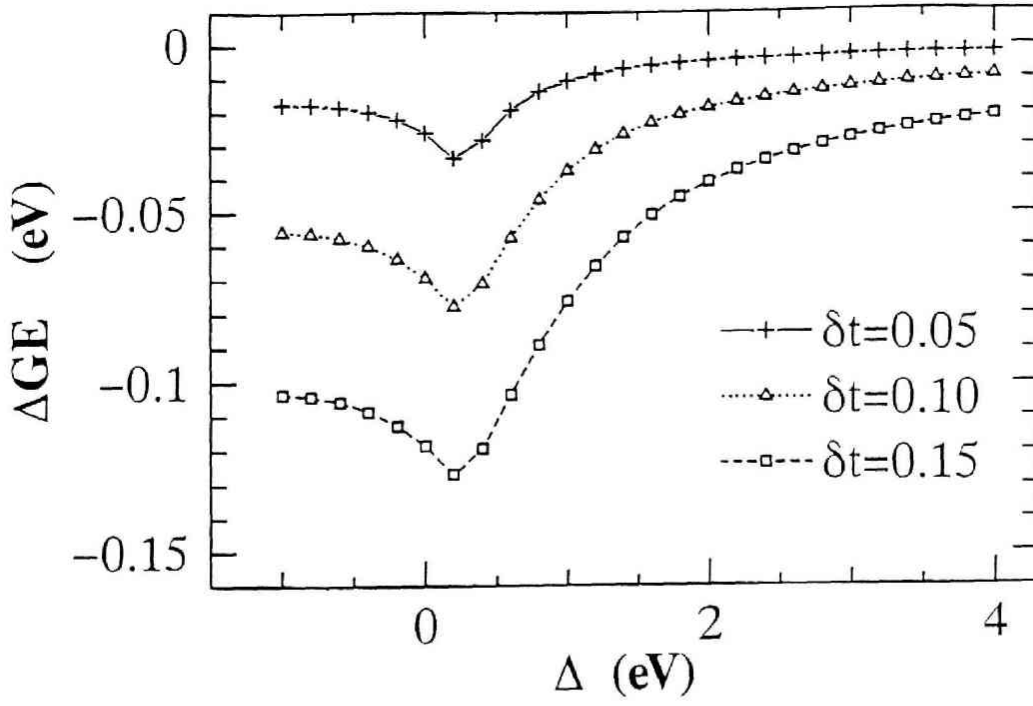


図 4.1.6: 格子変位による基底状態のエネルギーの変化。サイズは $(6O+6M)$ 。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。

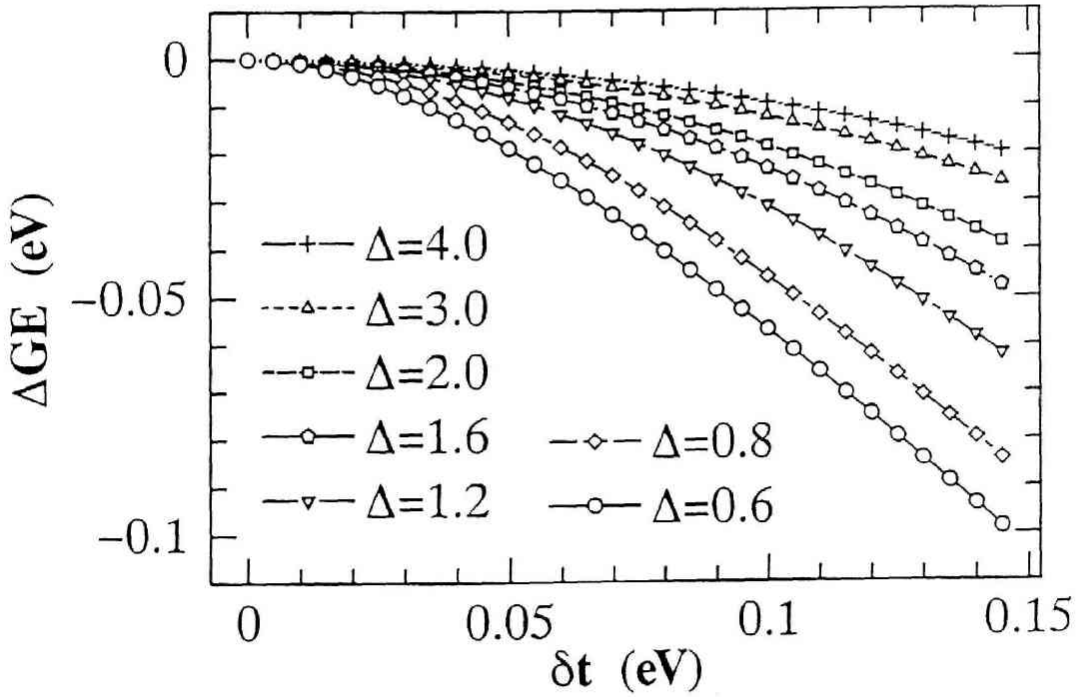


図 4.1.7: ΔGE の δt 依存性。サイズは $(6O+6M)$ 。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。

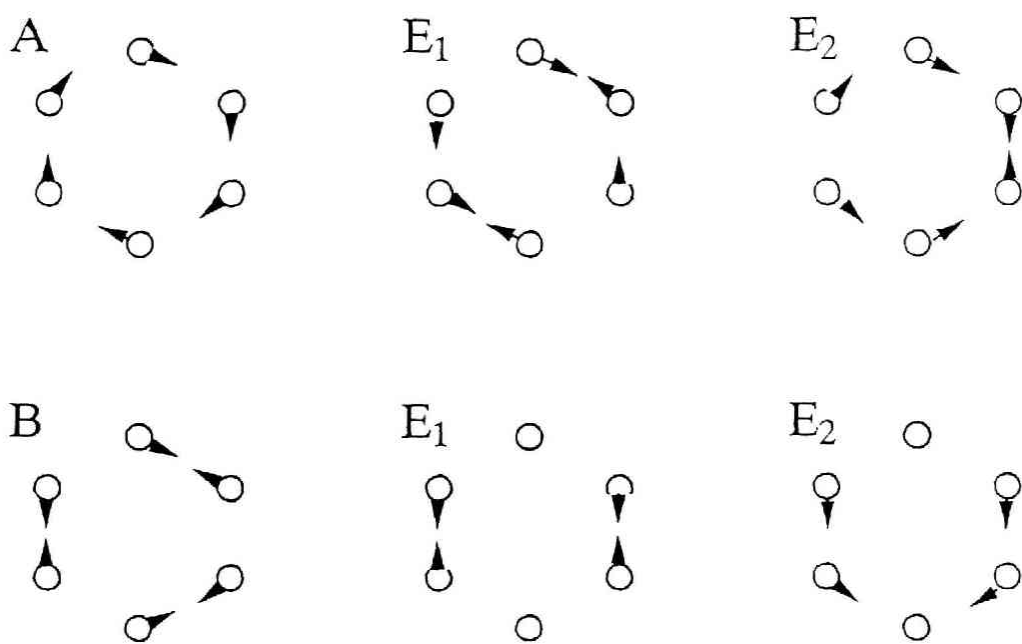
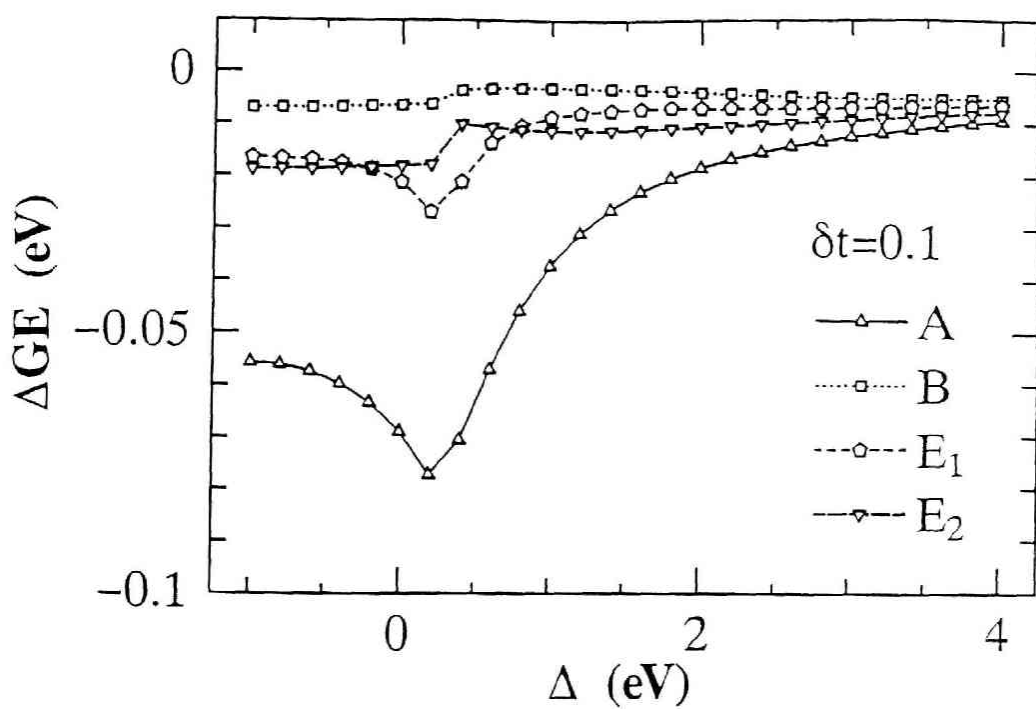


図 4.1.8: ΔGE の格子変位パターンの依存性とその格子変位パターン。下図の白丸と矢印は Ti イオンとその変位を表す。サイズは (6O+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。

の境界近傍においては E_1 モードにも若干の変化が見られるが、そのエネルギーの減少は A モードの数分の一である。このことから可能な格子変位モードを含めた電子-格子系における基底状態は、 A 対称モードの格子変位が生じた強誘電相であると言える。

以上示した格子変位による電子系のエネルギーの減少を、以下簡単な一電子モデルと比較することでその原因を探ることとする。本研究でのハミルトニアンにおいて $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$ 並びに $V = 0\text{eV}$ と設定すると、系は一体のハミルトニアンで記述され、解析的にそのエネルギー、電子数等の計算が可能となる。このモデルにおいても A 対称モードの格子変位の導入により、電子系のエネルギーの減少が見られる。この原因は格子の変位により伝導帯のエネルギーが上昇すると共に価電子帯のエネルギーが下がり、この結果電子系全体でエネルギーが減少するためである。この効果によるエネルギーの減少は Δ の減少と共に顕著となり、 $\Delta = 0\text{eV}$ 近傍では 1 次元モデルでは特にその減少は激しくなることが知られている。この $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ の場合 (以下 (a) の場合とする)、 $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ の場合 (以下 (b) の場合)、並びにこれまで示してきた $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ の場合 (以下 (c) の場合) における結果の比較を図 4.1.9 に示した。(a) の場合には解析的計算による結果を、また (b), (c) では (6O+6M) サイズの数値計算の結果を示した。(a) 及び (b) の場合では $\Delta = 0$ で $|\Delta GE|$ が最大となることが示される。(a) と (b) を比較すると後者の場合ではエネルギーの減少が小さいことがわかるが、これは V の導入のために同じ Δ に対して電子励起ギャップが大きくなることで解釈できる。 $t = 0\text{eV}$ の場合の電子-正孔対励起エネルギーは $\Delta + 3V$ であり、 Δ の大きい領域では (a) の $\Delta GE (\Delta = \Delta_0 + 3V)$ と (b) の $\Delta GE (\Delta = \Delta_0)$ とがほぼ一致することが示される。

(a), (b) の場合と (c) とを比較すると、(c) では $|\Delta GE|$ の強度も大きくその範囲も広いことがわかる。この原因を調べるために図 4.1.10 及び 4.1.11 に (a) の場合と (c) の場合において、 ΔGE をハミルトニアンの各成分に分離した結果を示した。図における ΔE_{tot} は上の図に示した ΔGE を表している。他の場合は次式で示すハミルトニアンの各項に分離したエネルギーであり、図には $\delta t = 0.1\text{eV}$ の場合と $\delta t = 0.0\text{eV}$ の場合との

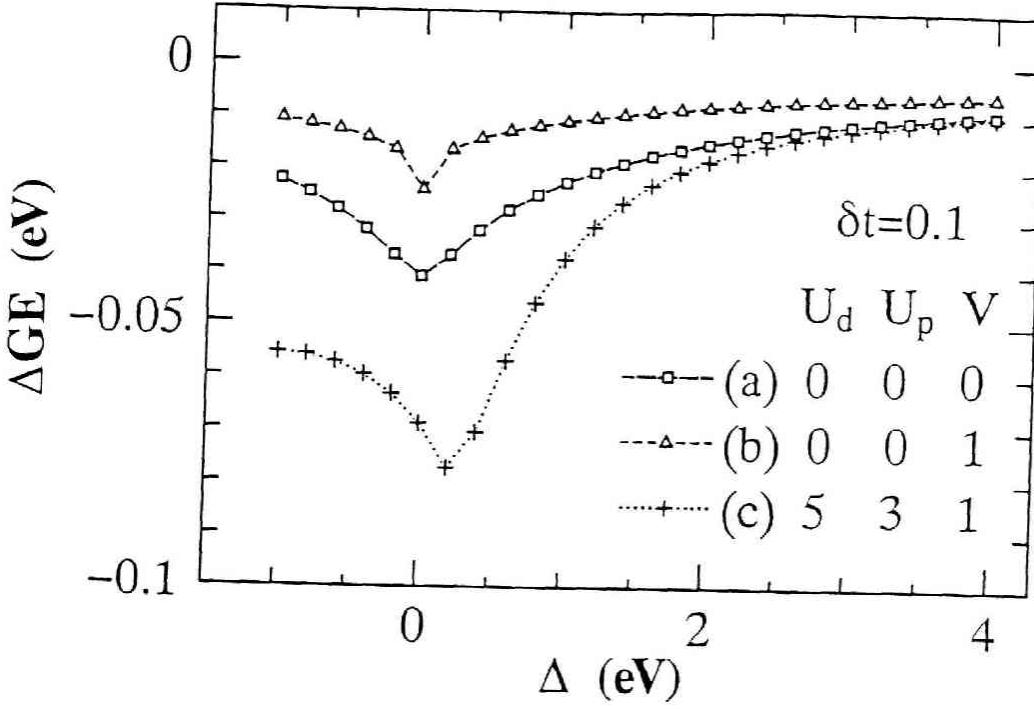


図 4.1.9: 種々のパラメーターによる ΔGE の変化。サイズは (60+6M)。

差をプロットしている。

$$E_{ed} = \epsilon_d < \sum_{i\sigma} d_{\sigma}^{\dagger}(i) d_{\sigma}(i) > / N \quad (4.1)$$

$$E_{ep} = \epsilon_p < \sum_{i\sigma} p_{\sigma}^{\dagger}(i) p_{\sigma}(i) > / N \quad (4.2)$$

$$E_{ud} = U_d < \sum_i n_{d\uparrow}(i) n_{d\downarrow}(i) > / N \quad (4.3)$$

$$E_{up} = U_p < \sum_i n_{p\uparrow}(i) n_{p\downarrow}(i) > / N \quad (4.4)$$

$$E_v = V < \sum_i n_d(i) (n_p(i) + n_p(i+1)) > / N \quad (4.5)$$

$$E_t = < \sum_{i\sigma} \left(-(t + \tau\delta a) d_{\sigma}^{\dagger}(i) p_{\sigma}(i) + (t - \tau\delta a) d_{\sigma}^{\dagger}(i) p_{\sigma}(i-1) \right) + c.c. > / N \quad (4.6)$$

(a) の場合は解析的な結果を、(c) の場合は (60+6M) サイズの場合の数値計算の結果である。まず (a) の場合ではエネルギーの下がりにはほぼ ΔE_t が担っており、正の ΔE_{ep} を打ち消すことで系全体のエネルギーが減少していることがわかる。この効果は $\Delta = 0 \text{ eV}$ 近傍で激しくなるが、全ての領域でこの傾向に変わりはない。(c) の場合でも Δ の大きな領域では、 ΔE_t が主に ΔGE に寄与をしており、これは (a) の場合と変わりはない。他

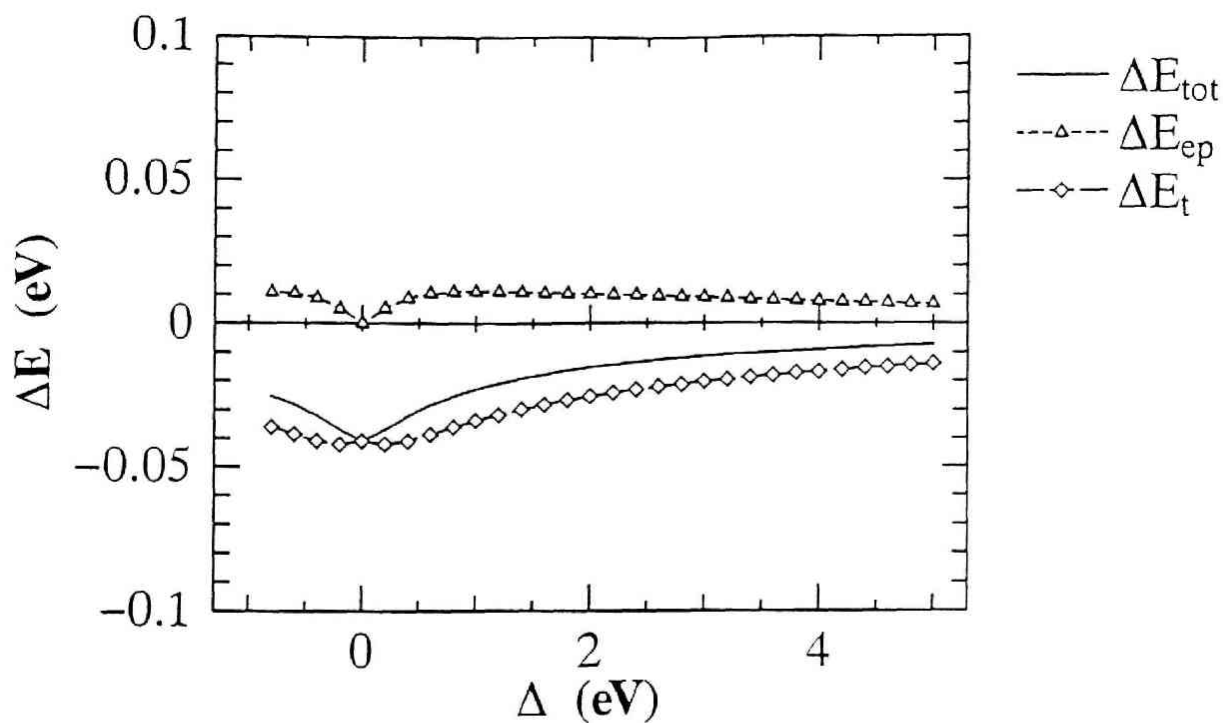


図 4.1.10: ハミルトニアンの各項における基底状態のエネルギーの変化。 $(U_d = 0\text{eV}, U_p = 0\text{eV}, V = 0\text{eV}, t = 1\text{eV}$ の場合。) サイズは $(6\text{O}+6\text{M})$ 。図に示していない他の成分はすべてゼロである。

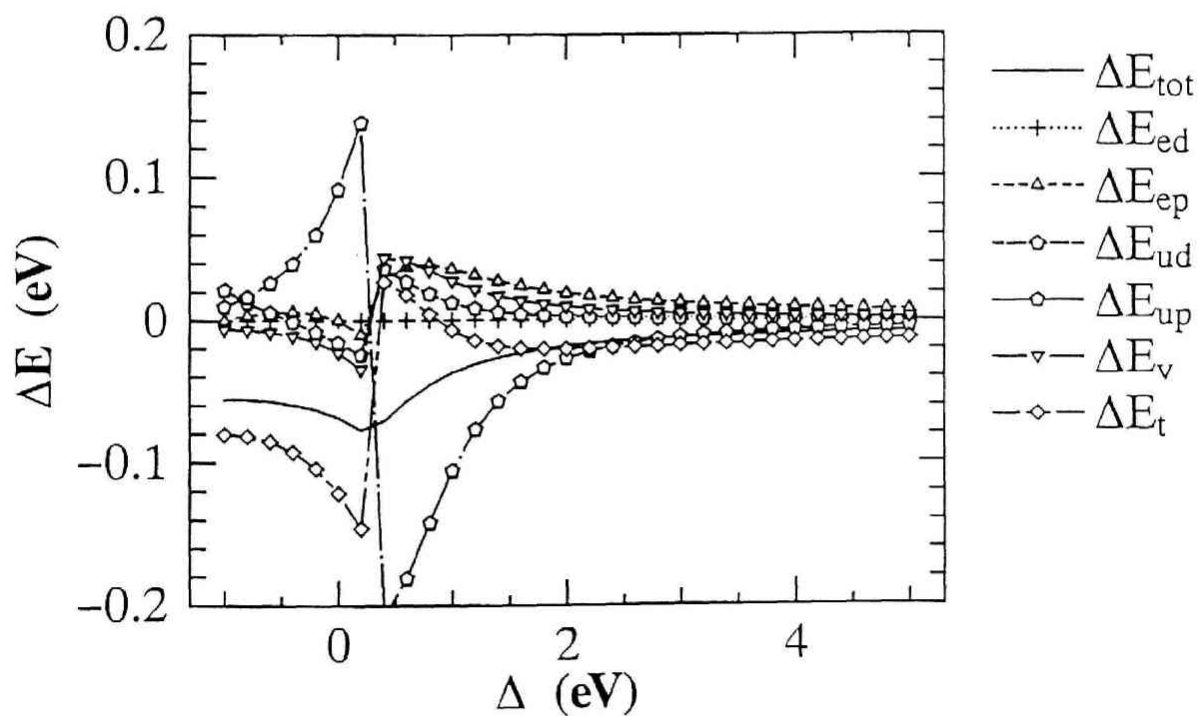


図 4.1.11: ハミルトニアンの各項における基底状態のエネルギーの変化。 $(U_d = 5\text{eV}, U_p = 3\text{eV}, V = 1\text{eV}, t = 1\text{eV}$ の場合。) サイズは $(6\text{O}+6\text{M})$ 。

方 $\Delta \sim 3\text{eV}$ 近傍から $|\Delta E_{up}|$ が次第に大きくなり、 Δ の小さな領域ではこれがエネルギーの減少に大きく寄与をしていることが示される。この領域では ΔE_{ep} , ΔE_{ud} , ΔE_v 等は正であり、 ΔE_{up} とこれらの大小関係により全体のエネルギーが減少していることがわかる。これは (a) の場合と質的に異なる振る舞いであると言える。

ここで示された I 状態における ΔE_{up} の変化は、格子の変位により酸素サイトの電子数 N_p が減少することに起因している。図 4.1.12 に N_p の δt 依存性を示した。この図の縦軸には $\Delta N_p = N_p(\delta t) - N_p(\delta t = 0)$ を表している。 Δ の大きな領域では格子変位による N_p の大きな変化はないが、 Δ が小さくなるにつれて ΔN_p の減少が顕著となり、 Δ_c 近傍では 0.1 程度になることがわかる。この電子数の変化は小さな δt で急激に生じており、 δt が大きくなると N_p の変化が緩やかとなる。一方 M 状態ではこれとは逆に格子の変位により N_p は増大する傾向にある。これを $\langle n_{p\uparrow}(i)n_{p\downarrow}(i) \rangle$ として表したのが図 4.1.13 である。I 状態では δt の導入により $\langle n_{p\uparrow}(i)n_{p\downarrow}(i) \rangle$ は常に減少し、 Δ_c 近傍では非常に顕著となることが示される。この $\langle n_{p\uparrow}(i)n_{p\downarrow}(i) \rangle$ の減少が図 4.1.11 で示された ΔE_{up} の減少と結びついていると言える。

これまで示してきた格子変位による電子系のエネルギーの減少と変位型強誘電性相転移との関連について以下簡単に述べる。前述の様にイオン結晶を基礎とする格子振動理論では、イオン間の短距離相互作用に由来する斥力エネルギーと長距離クーロン相互作用によるローレンツ場の効果との拮抗により、横光学フォノンのソフト化や強誘電性相の安定性が議論される。本計算により示された電子系のエネルギーの減少は、この 2 つの効果によるエネルギーと比較した場合にかなり小さなものと考えられ、 Δ_c のごく近傍の領域を除いては強誘電相出現の主たる要因は上述の短距離反発力並びに長距離クーロン力との競争であると考えられる。従って電子系からの影響は上記の 2 つの効果によりソフト化のなされた光学フォノンを通して、転移温度や格子の変位パターン等に反映されるものと推測される。本研究では特に U_p , V 等の電子間相互作用の違いが電子系のエネルギーの減少を左右することが示され、I 状態で Δ の小さな領域ではハミルトニアンの U_p の項がエネルギーの減少に寄与をすることを見た。図 4.1.11 において

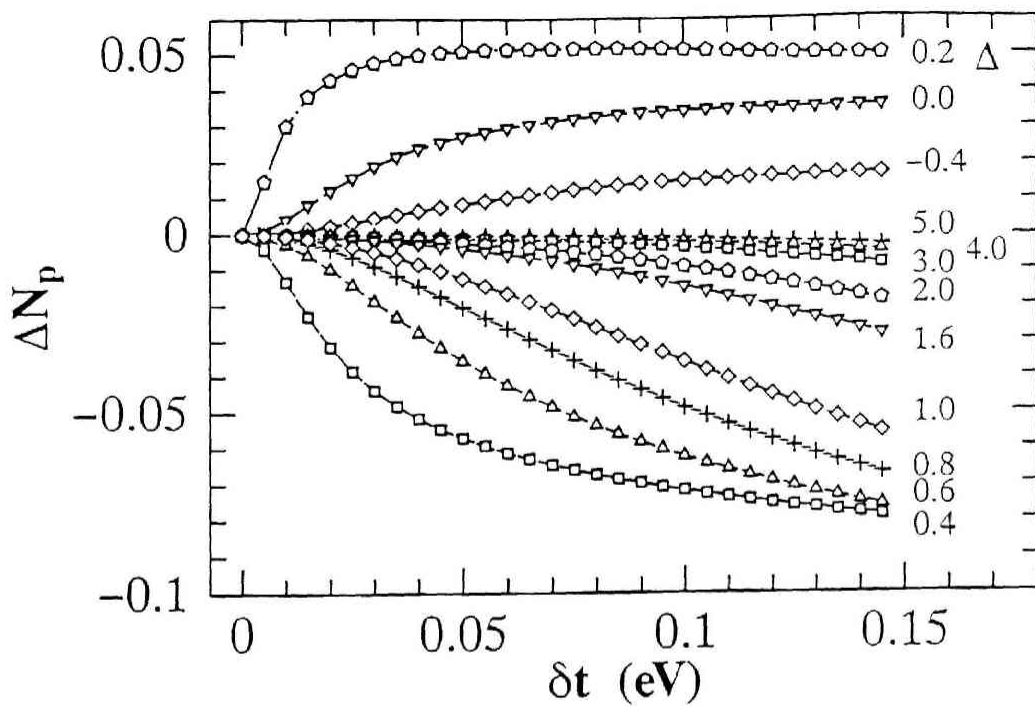


図 4.1.12: 格子変位による N_p の変化。サイズは $(6O+6M)$ 。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。

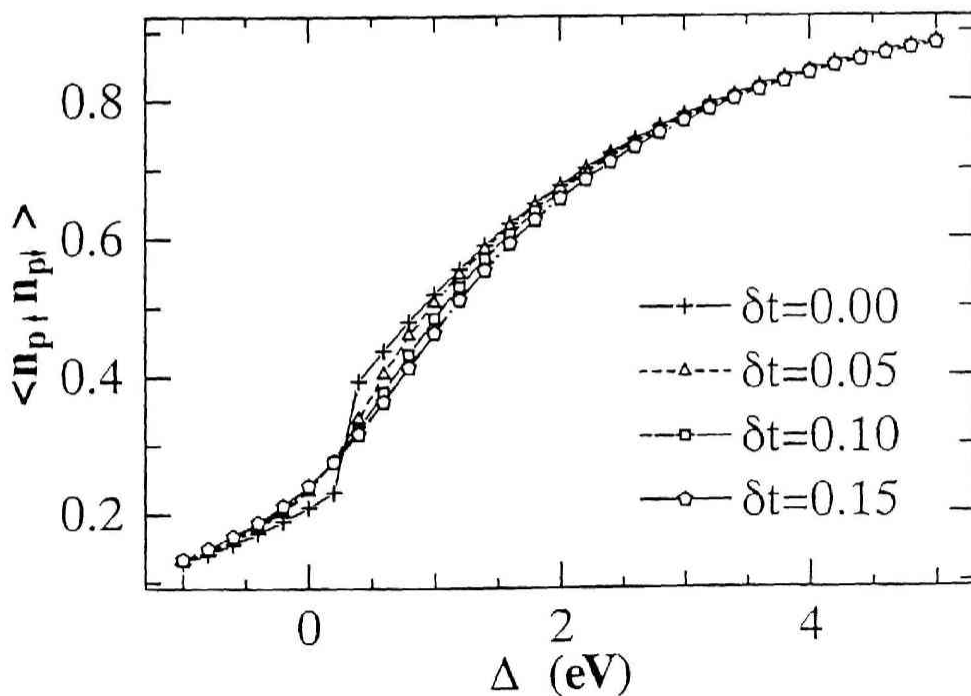


図 4.1.13: 格子変位による $\langle n_{p\uparrow} n_{p\downarrow} \rangle$ の変化。サイズは $(6O+6M)$ 。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。

ペロフスカイト型酸化物誘電体に相当すると考えられる $\Delta = 2.5 \sim 3.5 \text{ eV}$ ($V = 1.0 \text{ eV}$) の領域に着目すると、 ΔGE に対して ΔE_{up} による寄与が認められるものの支配的なのは ΔE_t であることがわかる。電子間相互作用の効果は一電子エネルギー準位や励起ギャップ等を決定する際には不可欠であり、これらを通してエネルギーの減少に寄与をするが、この領域の ΔGE に対する直接的な寄与は顕著ではないと思われる。 ΔE_{up} が主として支配的となるのは $\Delta \leq 2 \text{ eV}$ の領域であることが図から示され、今後この領域に対応する物質の探索が期待される。今回示した電子系の効果に加えて原子に働く種々の相互作用を考慮した総合的なエネルギーの評価については、今後の課題となる。

これまでは格子変位による電子系のエネルギーの変化を調べ、電子系が格子変位に対して果たす役割を考察してきた。一方でこれは電子構造の変化を伴ったものであり、その影響が最も顕著に反映されているのは電子励起ギャップの変化においてである。図4.1.14に一電子励起ギャップ E_1 の δt による変化を示した。縦軸 ΔE_1 は $\Delta E_1 = E_1(\delta t) - E_1(\delta t = 0)$ で定義される。格子の変位の導入に対して励起ギャップは常に増大するのが見られるが、これはI状態では Δ が小さいほど顕著であり、M状態では再び小さくなる。 ΔE_1 の δt 依存性を詳しく調べた結果を図4.1.15に示した。図4.1.14での横軸は δt^2 を取ったが、 δt の小さい領域では ΔE_1 が δt^2 にほぼ比例していることが示される。 Δ が Δ_c に近づくに従いその比例係数は大きくなるとともに δt^2 からのずれが見え始め、その変化は一般に $\Delta E_1 = a\delta t^2 + b\delta t^4$ ($a \geq 0, b \leq 0$) の式により良く記述される。ここで見た励起ギャップの変化は格子変位による電子分極率の変化に密接に関連しているが、これについては次節で詳しく述べる。

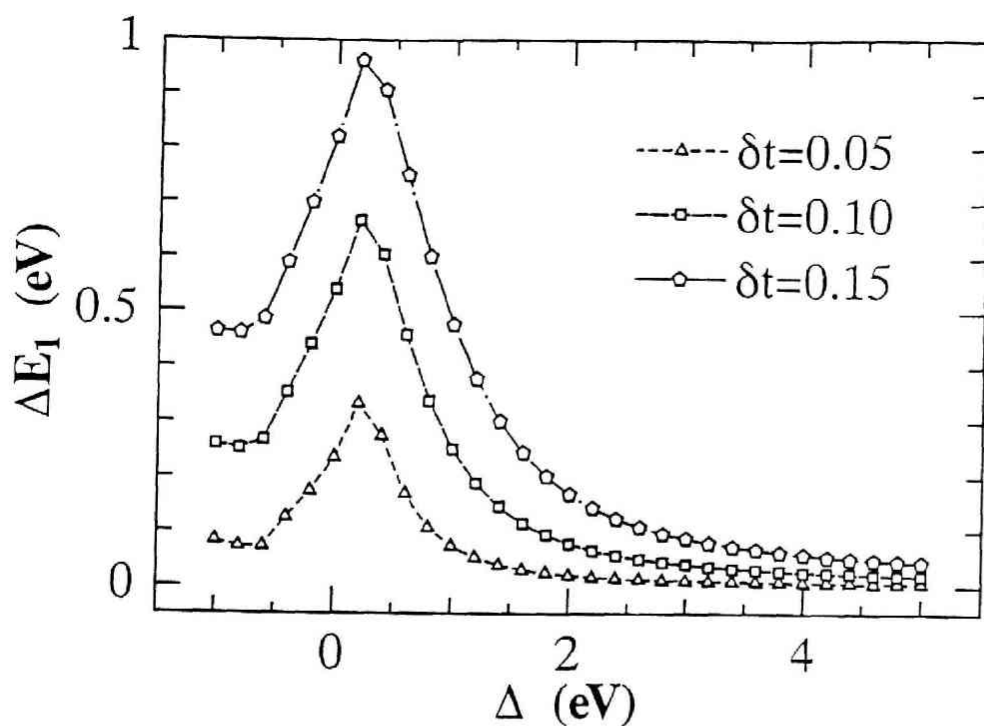


図 4.1.14: 格子変位による一電子励起エネルギーの変化。サイズは (6O+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。

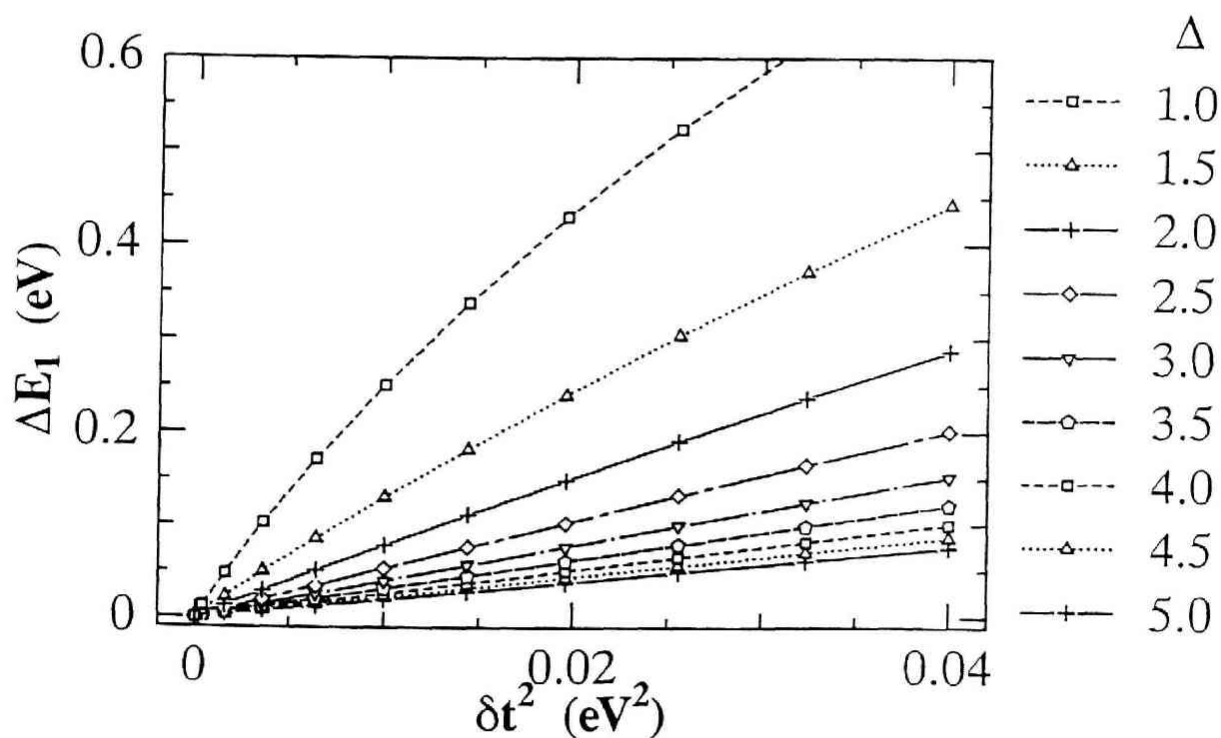


図 4.1.15: ΔE_1 の δt 依存性。サイズは (6O+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。

4.2 電子分極率について

本節では電子系と電場との相互作用をモデルに導入し、この応答として計算される電子分極率並びに非線形電子分極率についての計算結果を示す。本計算による電子分極率は電子のイオン間の励起に基づいたものであり、軌道混成強度に関する摂動計算との比較を交えて数値計算の結果を示す。更に格子変位の導入による分極率の変化を調べることで、強誘電相における屈折率の変化との関連について述べる。またこの拡張として2次、3次の非線形電子分極率の計算結果を示し、その符号や大きさあるいは電子間相互作用の効果等について議論する。

[1] 線形電子分極率

電場の効果を取り入れたハミルトニアンは、もはや並進変換に対して不変では無く、有限系のモデルに対して自由境界条件を課さなければならない。それにより生じる境界条件とサイズ効果についてまず述べることにする。ここでは格子の変位は考慮しない。本モデルでは酸素サイトと遷移金属サイトの2種類のサイトを考慮しているため、自由境界条件 (FBC:Free Boundary Condition) が課された1次元有限サイズのモデルには次の2通りが可能となる。(1) 片方の端に遷移金属サイトが他の端に酸素サイトが配置される場合 (模式的に原子の配列の様子を表すと $M-O-...-M-O=n(M-O)$) で系の電子数を $2n$ 個とする。この取り方を以下 FBC1 と記述する。(2) 両端に遷移金属サイトが配置される場合 ($M-O-...-O-M=n(M-O)-M$) で系の電子数を $2n$ 個とする。この取り方を以下 FBC2 と記述する。両端が共に酸素サイトである配置については、本質的に(2)の場合と同じ結果を与えと考えられる。FBC1 と FBC2 とのどちらが分極率の記述に適當であるかについては、以下両者の計算結果を比較することで判断する。

図 4.2.1 に FBC1 及び FBC2 により計算された α の Δ 依存性を示す。サイト数は FBC1 では $(6O+6M)$ 、FBC2 では $(6O+7M)$ で、電子数は共に 2×6 個である。FBC1 と FBC2 による結果を比較すると、 $\Delta \geq \Delta_c$ の I 状態では両者の結果が非常に良く一致しているのが示される。一方 M 状態では FBC1 による結果は状態間の境界近傍で極大

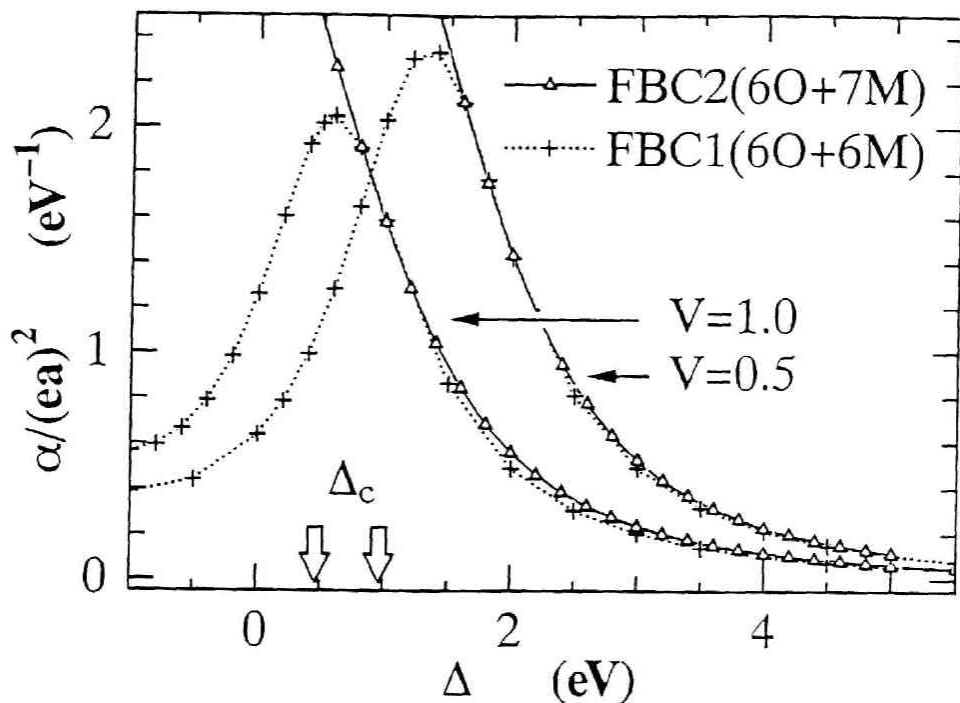


図 4.2.1: 電子分極率の境界条件依存性。用いたパラメータは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。

値を取り M 状態では減少するのに対して、FBC2 では M 状態でも増大を続けるのがわかる。FBC1 の結果と定性的に同じ振る舞いは、線形応答理論を用いた周期的境界条件のモデルでも示される。これから FBC2 での M 状態の α の増大は、以下に述べる様にこのモデルの特殊性に起因したものであり、FBC2 はこの領域では分極率の記述に適していないと判断される。M 状態における FBC1 と FBC2 との不一致の原因は、FBC2 では遷移金属サイトの数が n 個に対して酸素サイトの数が $n+1$ 個であり、電子数 $2n$ 個では M 状態を良く記述できないことに起因している。しかし本研究での興味は I 状態における電子状態と誘電応答との関連であり、この領域の結果においては両方で数パーセントの範囲で一致している。従ってこの領域の結果に対しては、用いる境界条件による曖昧さはない。一方格子の変位や系の反転対称性と密接な物理量を議論する際には、FBC1 は $\delta t = 0$ でも既に系の反転対称性が破れていることから、この場合の記述には適していないと思われる。これに関しては格子変位による分極率の変化や 2 次の非線形分極率について述べる際に再度議論する。以下では I 状態のみを考

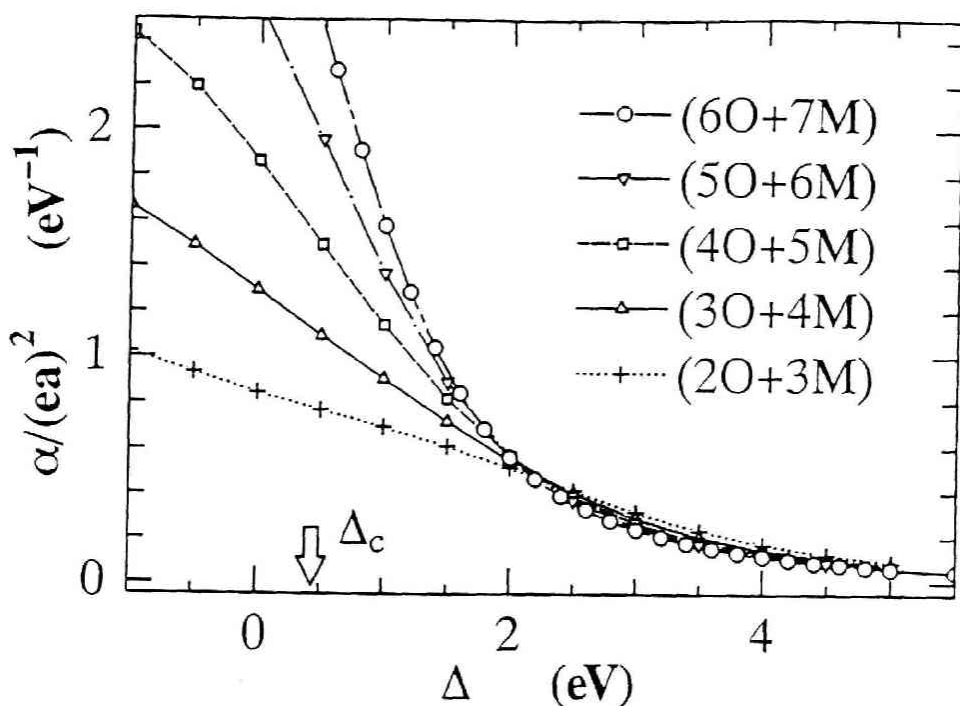


図 4.2.2: 電子分極率のサイズ依存性。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。境界条件は FBC2

え、また系の反転対称性を保証することなどの観点から FBC2 による結果を中心に示し、FBC1 の結果は理解を助けるための補助的な目的として示すことにする。

境界条件として FBC2 を用いた場合の α のサイズ依存性を見る。図 4.2.2 に (20+3M) から (60+7M) のサイズに対して計算された α の結果を示す。矢印は周期的境界条件により調べられた (60+6M) における I 状態-M 状態間の境界である。従って主にこの矢印より Δ の大きい領域では FBC2 の結果は保証できると思われる。前章で示した周期的境界条件における物理量と比較してそのサイズ依存性が大きい、これは自由境界条件における端点の存在並びに FBC2 では M 状態が金属となるために生じる結果である。この図からサイズ変化に対する結果の収束は $\Delta \geq 1.5\text{eV}$ の領域で得られており、この領域での結果は定量的にも信頼できると思われる。一方 $1.5\text{eV} \geq \Delta \geq 0.5\text{eV}$ の領域では数十パーセントの誤差が含まれるものと思われる。自由境界条件を課したモデルでは数値計算を行う上で波数による状態の分類が不可能であり、これによるヒルベルト空間の縮約を行うことができない。このため現在の数値計算機の能力では (60+7M)

の系での計算が限界となる。以下で示す結果はこのサイズにおいてなされたものに限ることにし、上で示された α のサイズ依存性を念頭にいれながら結果に対する議論を行う。

さて今一度図 4.2.1 の FBC2, (6O+7M) の系における計算結果に着目し、 α の Δ 依存性について考察する。 Δ の大きい領域から Δ_c に近づくにつれて次第に α は増大し、境界近傍では非常に大きな値を示すことがわかる。この振る舞いは系が Δ_c に近づくと共に電子の励起ギャップが小さくなることと対応している。 Δ_c 近傍での α の様子は系の次元性に依存し、この領域の計算結果は現実の物質において π 結合を担う電子軌道に対してはやや過大評価であると推測される。系の次元による影響はバンド幅に比べて励起ギャップの大きな $\Delta \geq 2.5\text{eV}$ の領域 ($V = 1.0\text{eV}$ の場合) では小さいと考えられ、以下では定量的な議論はこの領域に限ることとし、 $\Delta \leq 3\text{eV}$ の領域においては定性的な議論に止めることにする。また前節で見たように Δ_c に近づくにつれて系の励起ギャップは次第に小さくなり、光 (波長 $\sim 10^4\text{\AA}$) に対する応答としては意味が無くなる。この場合には周波数零の極限における電磁波に対する電子系の応答として解釈する。

分極率の励起ギャップに対する依存性を詳しく見るために、 α の対数プロットと以下簡単な摂動計算による比較を行った。まず摂動計算の結果に対して簡単な解説をする。これは線型分極率の場合には $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$ 及び $V = 0\text{eV}$ の条件で、Pantelides 等の計算結果と一致する⁵⁾。この計算は酸素サイト及び遷移金属サイトにそれぞれ電子 2 個及び 0 個のイオン結晶の状態を出発点として、両者間の軌道混成を摂動として扱ったものである。(軌道混成強度) / (系の励起エネルギー) がこの場合の摂動展開パラメーターとなり、数値計算における Δ の大きな領域からのアプローチに対応する。詳しい計算については Appendix 2 に示す。単位格子当たりの電子双極子及び電子分極率は、この 2 次の摂動計算により次式で表される。

$$p = 4(ea) \frac{t}{(\Delta - U_p + 3V)^2} \delta t (2 - t/\tau a) \quad (4.7)$$

$$\alpha = 8(ea)^2 \frac{t^2}{(\Delta - U_p + 3V)^3} \quad (4.8)$$

p に関しては δa の 1 次まで、 α に関しては 0 次までの結果である。まず p について考える。格子の変位を考慮しない場合 ($\delta t = 0$) には、酸素サイトと隣接する遷移金属サイト間には、軌道混成により $p = \delta Q a$ ($\delta Q = 2et/(\Delta - U_p + 3V)^2$) の電気分極が生じる。この電気双極子はイオン間の励起に起因したものであり、イオン内の電子励起による電気双極子が古典的な解釈では $p = Q\delta a$ (ここで Q は電子雲の電荷、 δa はその原子核からのずれ) で与えられることと対照的である。両者を比較すると、イオン間の励起による電気双極子はその移動電荷 δQ は Q に比べて小さいものの、その移動距離 a が電子雲のずれ δa に比べて非常に大きく、Tachiki 等の指摘にあるように両者で同程度の値が得られることが期待される⁶⁾。格子変位の無い場合は、酸素原子を中心とした左右の遷移金属原子への励起からの寄与は打ち消し合って $p = 0$ となるが、格子変位を導入した際には、左右の差が p に寄与をする。一方 α に対しては左右からの寄与は加法的となり δa の偶数次が寄与をする。

数値計算により得られた α の対数プロットと、上に述べた 2 次の摂動計算の結果 (破線) を図 4.2.3 に示す。横軸はモデルにおいて $t = 0\text{eV}$ とした場合の電子-正孔対励起エネルギー $\epsilon_d - (\epsilon_p + U_p) + 3V$ を示した。図に示されるようにエネルギーギャップが大きい領域では $\alpha^{(2)}$ に従うことがわかるが、 $\Delta - U_p + 3V \sim 4.5\text{eV}$ ($\Delta \sim 4.5\text{eV}$ ($V = 1.0\text{eV}$ の場合), 3eV ($V = 0.5\text{eV}$ の場合)) 近傍から摂動計算の結果からのずれが見え始め、この値より左側では 2 次の摂動計算の結果は正確な記述を与えないことがわかる。ここで見た 2 次摂動計算からの下がりとは、次に示す様にサイト内クーロン相互作用を考慮しない場合には逆転する。図 4.2.4 に比較として $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$ の場合の α の計算結果を示す。 Δ の大きな領域ではやはり $\alpha = c/(\Delta - U_p + 3V)^3$ に従うが、 $\Delta = 2\text{eV}$ 付近から先の結果とは逆に摂動計算の結果から上側にずれるのがわかる。図 4.2.3. と 4.2.4 との比較から、軌道内電子間相互作用 U_d, U_p が励起ギャップと α との関係に大きな影響を与えていることがわかる。

2 次摂動計算の結果からのずれとしては主に以下の 3 つの要因が考えられる。1 点目は Δ の減少から当然期待されるように摂動計算自身が意味をなさなくなり、励起

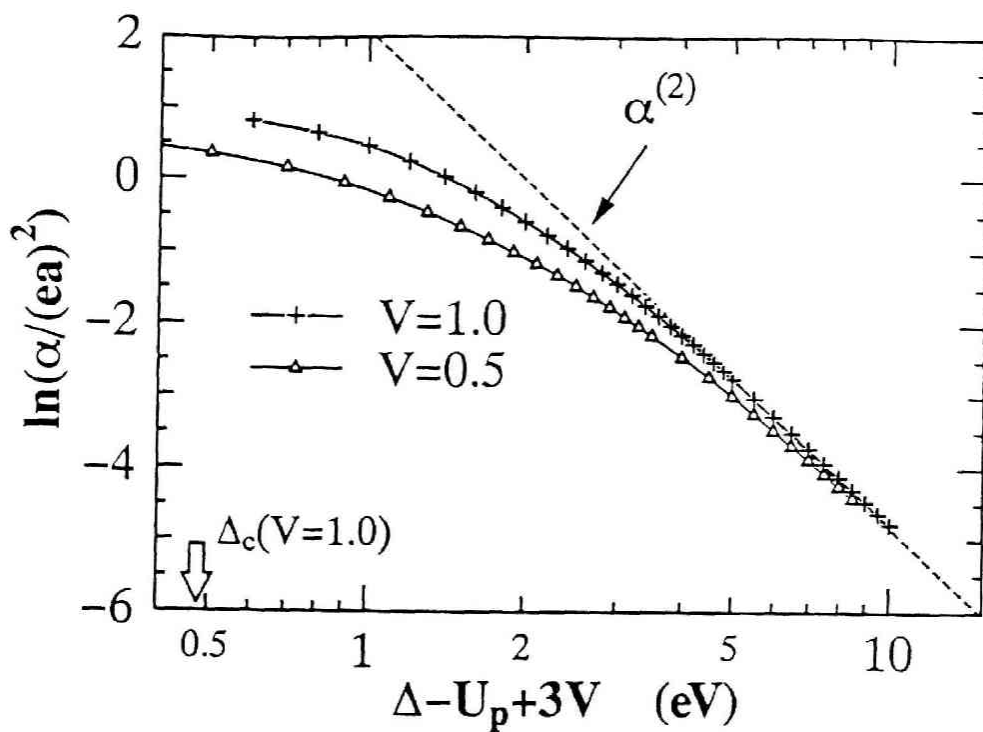


図 4.2.3: 電子分極率の Δ 依存性。鎖線は 2 次の摂動計算の結果。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ $(60+7\text{M})$, FBC2。

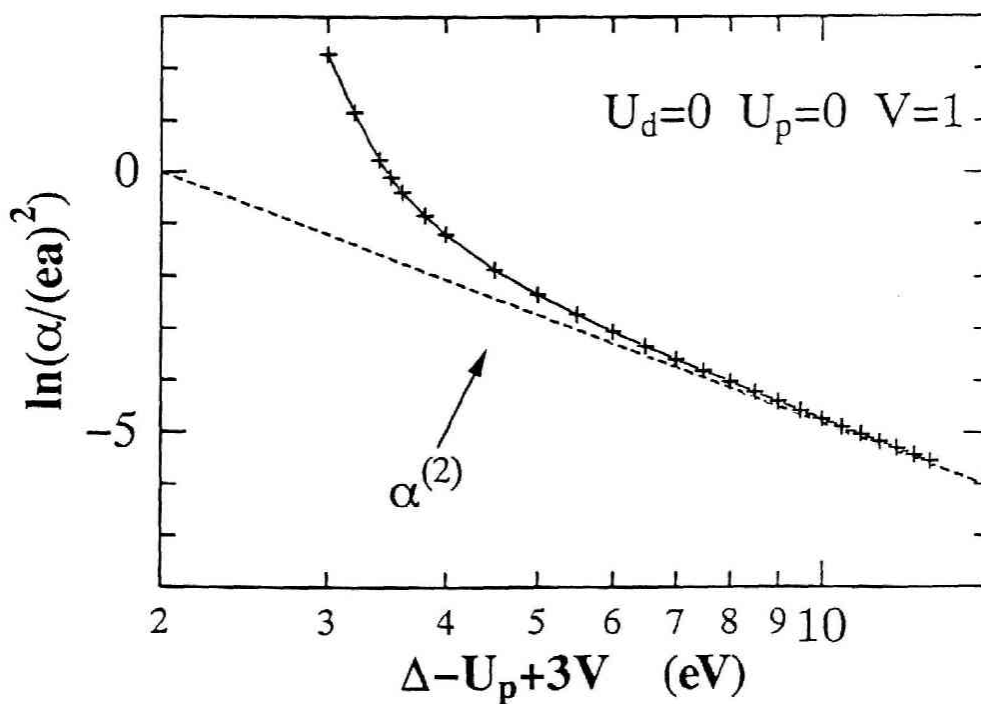


図 4.2.4: 電子分極率の Δ 依存性。 $(U_d = 0, U_p = 0$ の場合。) 他のパラメーターは $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ $(60+7\text{M})$, FBC2。

ギャップが Δ よりむしろ軌道混成強度に左右されることである。これは摂動計算と比較して α を下げる働きをする。2点目は酸素サイトの電子数及び遷移金属サイトの電子数がそれぞれ2個及び0個からずれることで、 V による励起ギャップへの寄与が減少することである。この効果により実際の励起ギャップの変化は Δ の変化に対してより顕著となり、 α を摂動計算から上側にずらす働きをする。3つ目はサイト内クーロン相互作用の効果である。 U_d 及び U_p の存在により、電子の励起エネルギーが上昇することで分極率が減少するものと考えられる。この効果については非線形分極率の項でもう一度取り上げ、詳しく述べることにする。この3点から計算結果を考察すると、図4.2.3では第1及び第3の効果は第2のものを上回ることによって摂動計算からの下がりが生じ、一方図4.2.4の場合には第2の効果は摂動計算からのずれの要因となっていると解釈することができる。以上 α の Δ 依存性について調べた結果では、 $\Delta = 4.5\text{eV}$ ($V = 1.0\text{eV}$ の場合) 近傍で既に軌道混成強度に関する最低次の摂動計算は適当ではないこと、並びにこの摂動計算からのずれは U_p , U_d , V により影響を受けることが示された。

次に上に示した計算結果から得られる α の値及びその傾向と、実際の物質における値との比較を行う。種々のペロフスカイト型酸化物誘電体は上の計算において $\Delta = 2.5 \sim 3.5\text{eV}$ ($V = 1.0\text{eV}$ の場合) の領域に相当すると考えられるが、前述のようにこの領域での計算結果は軌道混成強度に関する2次の摂動計算から外れている。そのずれの割合を $(\alpha - \alpha^{(2)})/\alpha$ で評価すると、 -14.3% ($\Delta = 3.5\text{eV}$), -22.4% ($\Delta = 3.0\text{eV}$), -41.7% ($\Delta = 2.5\text{eV}$) (全て $V = 1.0\text{eV}$ の場合) が得られる。 BaTiO_3 の単位格子長 $2a = 4\text{\AA}$ を仮定して単位格子当たりの分極率の具体的な値を求めるには、単位をcgs esuに直して(図4.2.1の縦軸) $\times 57.6\text{\AA}^3$ で評価することができる。この式により図4.2.1の結果から分極率の値を具体的に評価すると、 $\alpha = 9.40\text{\AA}^3$ ($\Delta = 3.5\text{eV}$), 13.5\AA^3 ($\Delta = 3.0\text{eV}$) 20.46\AA^3 ($\Delta = 2.5\text{eV}$) の値が得られる。

比較として Clausius-Mossotti の式と屈折率の実験値から算出した、ペロフスカイト型酸化物の単位格子当たりの電子分極率を表4.1に示す。表には同時に屈折率(n)とエネルギーギャップ(E_{gap})の値を示した。先に述べたように本モデルは実際のペロフス

物質	n	α (\AA^3)	E_{gap} (eV)	参考文献
BaTiO ₃	2.42	10.79	3.2	7) 8)
SrTiO ₃	2.40	10.01	3.28-3.3	9) 10)
PbTiO ₃	2.66	11.37	2.7	11) 12)
KNbO ₃	2.36	10.75	3.3-3.4	13) 14) 15)
KTaO ₃	2.24	10.11	3.6	16) 17)

表 4.1: ペロフスカイト型酸化物誘電体の電子分極率とエネルギーギャップ¹⁸⁾。励起ギャップは主に常誘電相での値である。

カイト型酸化物誘電体を記述するモデルと比較した場合、電子軌道や相互作用に関して多くの簡単化がなされている。また [2] でやや詳しく述べるように本計算により得られた分極率と比較を行う場合には、Clausius-Mossotti の式と屈折率の測定値から算出された α はやや過小評価であると考えられる。これらのことを考慮して、以下では実験結果と本計算結果に対してその大まかな値や傾向について比較と考察を行うに止める。表 4.1 に示された各物質の分極率に着目すると、PbTiO₃を除いて 10.01 ~ 10.79 \AA^3 とアルカリ金属やアルカリ土類金属の種類にほとんど依存していないことがわかる。同様にこれらの励起ギャップ (E_{gap}) の分布も小さいことがわかり、これらの物質では遷移金属-酸素間の電子励起が分極率に主要な寄与をしていると考えることで、 α の物質依存性が小さいことが理解できる。またそれらの値は先に示した $\Delta = 3 \sim 3.5\text{eV}$ の場合に得られる計算値と近く、本計算によりその大まかな値を算出できることがわかる。一方 PbTiO₃の場合は分極率が他の物質に比べて 10%程大きい励起エネルギーギャップも 2.7eVと小さく、分極率のずれは励起ギャップの違いに起因したものとして解釈できると思われる。

[2] 電子分極率における格子変位の影響

ここでは先に示した電子分極率が格子変位の際に受ける変化を計算し、強誘電性相転移に伴う屈折率の変化との関連について調べる。図 4.2.5 に分極率の δt 依存性を示す。縦軸は $\Delta\alpha(\delta t) = \alpha(\delta t) - \alpha(\delta t = 0\text{eV})$ で定義される。モデルの境界条件としては

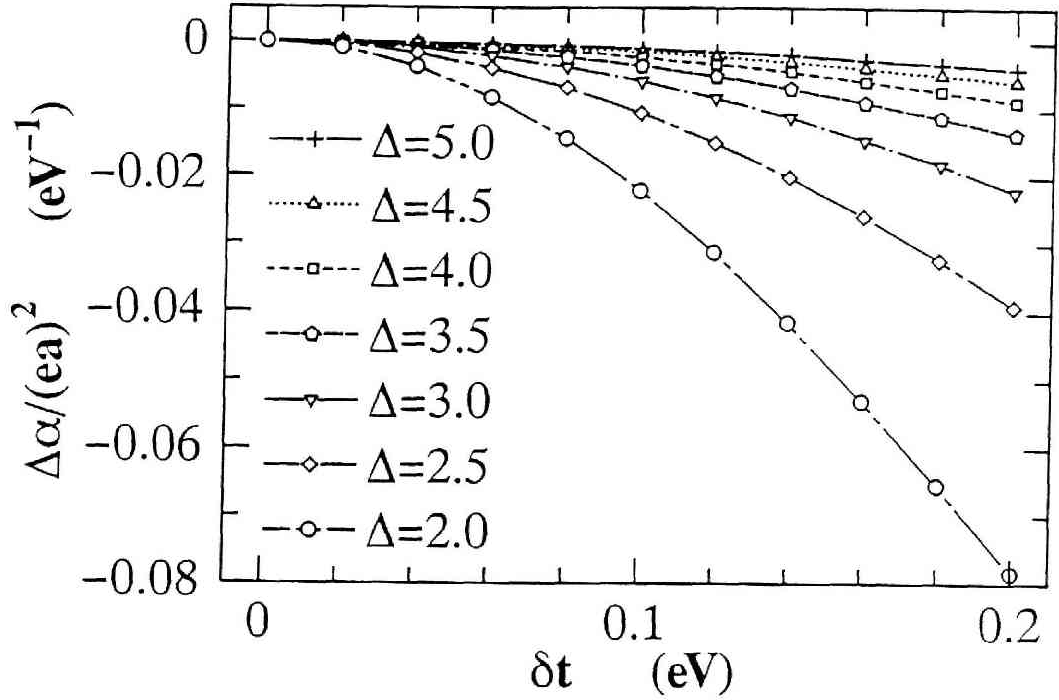


図 4.2.5: 格子変位による電子分極率の変化。パラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (60+7M), FBC2。

FBC2 を用いたが、これは FBC1 では系の反転対称性が $\delta t = 0$ でも破れており、この記述に不適當であるためである。周期的境界条件を課した系に線形応答理論を用いた計算でもこれと定性的に同じ結果が得られ、FBC2 モデルによる記述は適切であると考えられる。図に示したパラメーターの範囲では全ての場所で、格子の変位により α は減少しており、M 状態-I 状態間の境界に向けてその減少は大きくなる。分極率減少の割合 ($\Delta\alpha/\alpha$) は Δ の変化に伴い $0.061(\Delta = 5.0\text{eV})$ 、 $0.078(\Delta = 4.0\text{eV})$ 、 $0.096(\Delta = 3.0\text{eV})$ 、 $0.14(\Delta = 2.0\text{eV})$ となり、M 状態-I 状態間の境界に向けて減少の割合が激しくなることがわかる。ここで示された格子変位による分極率の変化は、軌道混成強度に関する 2 次の摂動計算によると、

$$\Delta\alpha = 8 \frac{(ea)^2}{(\Delta - U_p + 3V)^3} \delta t^2 (1 + t^2/(ar)^2 - 4t/ar) \quad (4.9)$$

で与えられる。ただし δa の 2 次の範囲での結果である。() 内第 1 項は格子の変位により軌道混成強度の反転対称性が破れた効果、第 2 項は格子変位により電場と電子との相互作用強度の反転対称性が破れた効果であり、第 3 項はこれらの交差項である。図

4.2.5 の計算に使用されたパラメーター $a = 2\text{\AA}$, $t = 1\text{eV}$, $\tau = 1\text{eV}/\text{\AA}$ を用いて式 (4.9) の右辺を評価するとこれは負の値となり、2 次摂動計算の妥当な領域では第 3 項の交差項が分極率の減少に寄与をしていることがわかる。他方 Δ が小さく摂動計算の妥当ではない領域では、前節で示された格子変位による励起ギャップの増大が分極率の減少に寄与をしていると考えられる。この領域では上のパラメーターの大小にほとんど依らず、かなり広いパラメーター範囲で分極率の減少が得られる。ここで示した $\Delta\alpha$ の δt 依存性は近似的に $\Delta\alpha = a\delta t^2 + b\delta t^4$ ($a \geq 0, b \leq 0$) で良く記述でき、これは前節で示した E_1 の変化が $\Delta\alpha$ に反映していることを裏付けている。

ここで見られた格子変位による分極率の減少は、種々の強誘電体の強誘電性相転移において観測されている屈折率の減少の一要因を与えると考えられる。以下相転移に伴う屈折率変化の実験を概観する。図 4.2.6 に Hofmann 等により測定された BaTiO_3 の屈折率の温度変化を¹⁹⁾、また図 4.2.7 には KNbO_3 における屈折率の温度変化を示す¹³⁾。図 4.2.6 では 115K が立方晶相（常誘電相）から正方晶相（強誘電相）への転移点であり、正方晶相における n_c 及び n_a はそれぞれ正方晶 c 軸方向（自発分極の方向）及びそれと直角方向の屈折率を表す。また図 4.2.7 では 418K が立方晶相（常誘電相）から正方晶相（強誘電相）への、また 225K が正方晶相から斜方晶相（共に強誘電相）への転移点である。この図における正方晶相での曲線は、下側が自発分極方向の、また上側の曲線がこれと直角方向の屈折率を表す。図によれば BaTiO_3 、 KNbO_3 共に強誘電性相転移に伴い自発分極方向の屈折率が減少するのが見られ、一方これと直角方向の屈折率は大きな変化を示さないことがわかる。この現象はいわゆる強誘電性相転移に伴う複屈折 (birefringence) と呼ばれ、強誘電性相転移において見られる一般的な現象である。一般には自発分極方向の屈折率と、これと直角方向の屈折率との差を通常 Δn で表す。Kinase 等の指摘によればこの現象には主に次の 3 つの効果が関与していると考えられる^{20) 21)}。(1) 強誘電性相転移に伴う格子の変位により、各イオン格子間の双極子相互作用が変化しこれが屈折率に反映する効果。(2) 格子の変位により電子状態が変化し、これが電子分極率の変化を誘起する効果。(3) 低温相で出現する自発分極によ

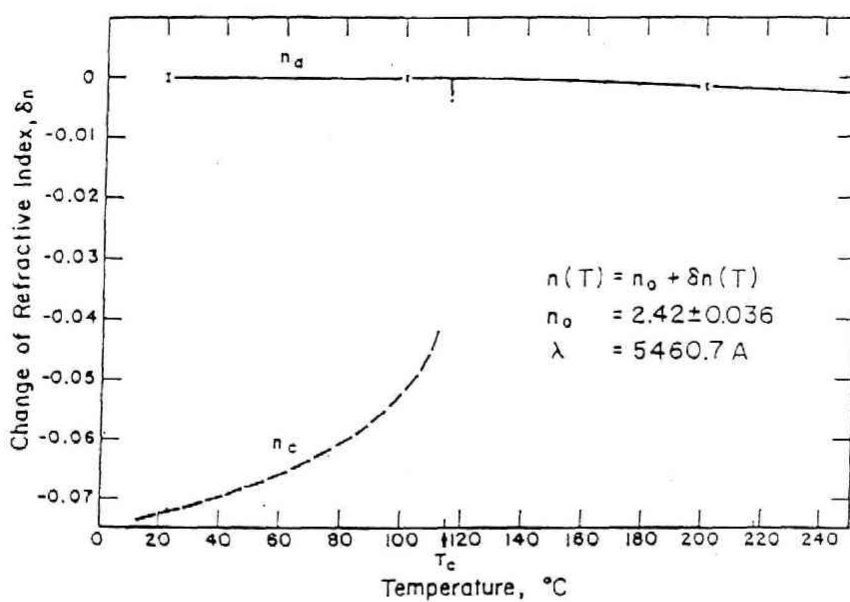


図 4.2.6: BaTiO₃の立方晶相－正方晶相における屈折率の変化。縦軸は転移点での屈折率 (2.42) からの差を示している¹⁹⁾。

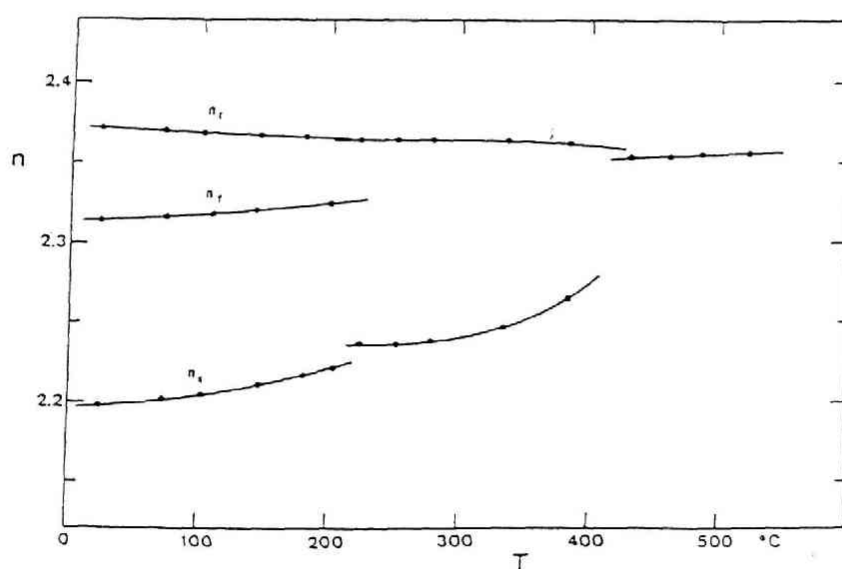


図 4.2.7: KNbO₃の立方晶相－正方晶相－菱面体相における屈折率の変化¹³⁾。

る 2 次の電気光学効果（自発 Kerr 効果）。(3) は分極電場による電子軌道や励起エネルギーの変化に起因した広い意味での 3 次の非線形光学効果であり、熱力学的現象論を用いることで、この効果による Δn は自発分極の 2 乗に比例することが示される¹⁹⁾。実験結果は通常 (3) の効果により解釈され、BaTiO₃ 等では $\Delta n \propto P_s^2$ の関係が観測されているが^{22) 23)}、PbTiO₃ ではそれからのずれが大きいことも指摘されている²⁴⁾。

以下本研究での計算結果から上の実験結果について考察してみる。図 4.2.5 に示された $\Delta\alpha$ の δt 依存性は、強誘電性相転移に伴い電子分極率が減少するものと解釈でき、これによる複屈折への寄与は上の分類による (2) の効果である。本計算で得られるのは自発分極方向の分極率 (α_{\parallel}) であり、これと直角方向の分極率 (α_{\perp}) は計算できない。しかし前述の様に z 方向の原子変位がこれと直角方向の軌道混成に及ぼす影響は変位の 2 次からであり、 z 方向の軌道混成強度に比べてその影響は小さいものと考えられる。従って格子変位による α_{\perp} の変化は図 4.2.5 に示された α_{\parallel} の変化より充分小さく、相転移の前後で大きな変化は無いものと予想される。以下 α_{\parallel} の変化については考慮しないことにする。

さて図 4.2.5 に示された計算結果をより実験と比較できる形にするために、分極率から屈折率を計算した。ここでは 3 次元の誘電体を想定し、分極率から誘電率（屈折率）を算出することを考える。この際系内の電気分極の空間的な広がりや単位格子長と比較して充分小さい場合には Clausius-Mossotti の式 $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha/V(1 - 4\pi\alpha/3V)$ が、一方これが単位格子長に比べて充分大きい極限では Drude の式 $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha/V$ が分極率と誘電率との関係を記述する式として用いられる。その中間の場合には両者をつなげるものとして、Clausius-Mossotti の式に対する自己分極補正としてその一般式が導出されているが^{25) 26)}、その表式は複雑で実際の物質に対する適用は容易ではないと思われる。ここでは Clausius-Mossotti の式を用いて分極率から屈折率の導出を行ったが、本計算により得られる電気分極は Δ が Δ_c に近づくに従い空間的に広がると考えられること、またこの式では取り入れられていない内殻電子軌道による電気分極が局所電場に寄与をする効果を考慮すると、この式から評価された屈折率はやや過大評価であると思われる。

れる。このことを考慮して以下では格子変位による屈折率の変化に関して、計算値と測定値との大まかな値及びその傾向を比較するに止めることにする。 α の計算結果から得られた屈折率の δt 依存性を図 4.2.8 に示す。図の縦軸 Δn は $\Delta n = -(n(\delta t) - n(\delta t = 0))$ を示している。また図中の () 内には同時に $n(\delta t = 0)$ を示している。全ての領域で δt の増大と共に Δn は増大するが、これは先に示した $\Delta\alpha$ の δt 依存性を反映している。複屈折の δt 依存性をより詳しく見るために横軸を δt^2 で表したものを図 4.2.9 に示す。ほとんどの領域で Δn が δt^2 に比例することが示されるが、これは図 4.2.5 で示された $\Delta\alpha$ が δt の小さい領域でその 2 乗に比例することに由来している。一方 Δ が小さい領域では $\delta n \propto \delta t^2$ の関係からのずれが見られ、特に δt の大きな領域ではこれが顕著である。先に述べた様に BaTiO₃の正方晶相（強誘電相）において $\Delta n (= n_a - n_c)$ は温度の降下と共に増大し、 Δn の最大値は約 0.08 となる。 $n(\delta t = 0)$ の計算値と測定値との比較から判断すると、BaTiO₃等の酸化物誘電体は $\Delta = 3.5 \sim 3.6 \text{ eV}$ の計算結果に対応していると考えられる。本計算では屈折率が格子変位の導入により減少すること、並びにそれが δt の増大と共に顕著となることが示されるが、これは強誘電相で観測される屈折率の変化の傾向と定性的に一致していると思われる。この領域での Δn の大きさ並びに増大の割合 ($\Delta n/n$) を評価すると、それぞれ 0.043 ~ 0.054, 19% ~ 23% ($\delta t = 0.1 \text{ eV}$) となり測定値と同程度の値が得られることがわかる。以上電子分極率が格子変位により受ける変化を示し、その屈折率への寄与について述べた。ここで示した屈折率の変化は複屈折に対する寄与のひとつではあるが、計算結果と測定値との符号が一致すること並びに計算により大まかな値が算出されることを考慮すると、本計算による Δn は複屈折の一つの要因となっているものと考えられる。

[3] 非線形電子分極率

ここでは [1] 及び [2] で述べた線形電子分極率に対する計算と考察を、非線形電子分極率の場合に拡張する。一般に非線形電子分極率には高次の電子励起過程が関与するために、軌道混成強度や電子間相互作用の効果がより顕著に反映することになる。以下では [1], [2] の場合と同様に軌道混成強度に関する摂動計算の結果を交えて、得られ

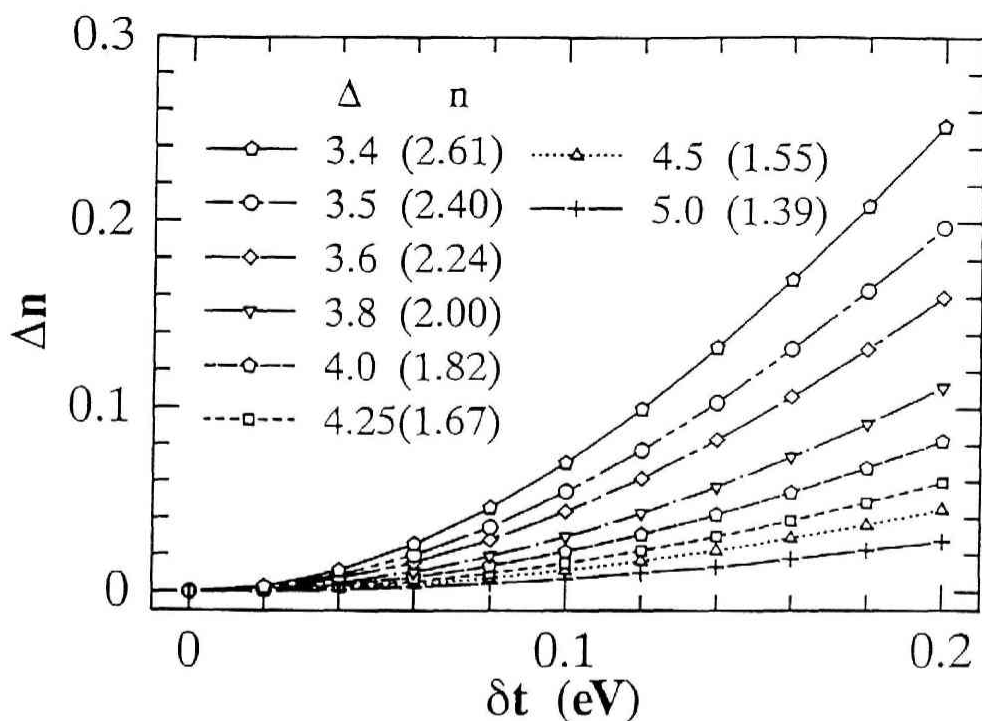


図 4.2.8: 格子変位による屈折率の変化。パラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (60+7M), FBC2。

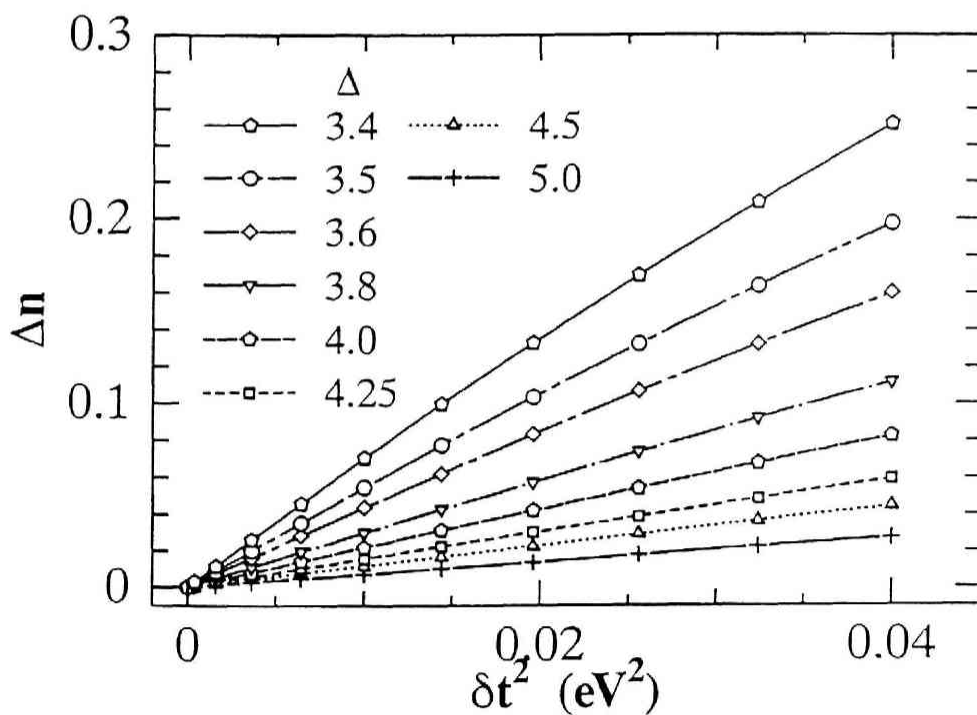


図 4.2.9: 格子変位による屈折率の変化と δt^2 との関係。パラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$, $V = 1eV$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (60+7M), FBC2。

た結果の符号並びに大きさに着目していく。

図 4.2.10 に 2 次の非線形分極率 β の Δ 依存性を、また図 4.2.11 にその両対数プロットを示す。一般に 2 次の非線形分極率は 3 階のテンソルで表され、空間の反転対称性のある系では零となるために、ここでは FBC2 モデルで $\delta t = 0.1\text{eV}$ の場合の結果を示した。参考のために FBC1 モデルにおける計算結果も同時に図 4.2.10 に示した。一般に常誘電相で反転対称性が破れている系では、その強誘電相での 2 次の電気分極率は $\beta = \beta^0 + \beta(P_s)$ （ここで β^0 は常誘電相における 2 次の分極率、 $\beta(P_s)$ は強誘電転移により生じる 2 次の分極率で自発分極の関数）で表される²⁷⁾。この事を考慮して FBC1 モデルでは $\beta(\delta t) - \beta(\delta t = 0)$ を図に示し、FBC2 の結果との比較を行うことにした。図 4.2.10 における I 状態では両者の結果は比較的良く一致するのが示されるが、M 状態では線形分極率の場合と同様に大きな不一致が見られる。

まず I 状態における β の符号に着目しよう。通常 β の符号は自発分極方向（ z 方向）を正と定義されている²⁸⁾。図 4.2.11 に $\Delta = 3\text{eV}$ から 10eV の領域の拡大図を同時に示したが、 Δ の減少に従い β が正から負へと符号を変えており、 Δ の小さな領域では負で大きな値を示すことがわかる。この様子を図 4.2.11 の両対数グラフで見ると、 β の符号反転は 6eV 近傍の下に凸となるピークとして現れており、実際には符号を変える点で $\ln |\beta|$ は発散していることになる。ここで示された Δ による β の符号反転は本研究で用いた電子-格子モデルにおいて一般的に見られ、符号の反転する Δ は U_p , U_d , V 等のパラメーターにより変化することが示される。

この符号反転に関しては軌道混成強度の最低次の摂動計算からは説明できず、本質的にその高次の効果に関与している現象であると考えられる。以下その原因について詳しく考察することにする。軌道混成に対する摂動計算によれば、その 2 次の過程により β は次式で与えられる。

$$\beta^{(2)} = 24(ae)^3 \frac{t}{2(\Delta - U_p + 3V)^4} \delta t (2 - 3t/a\tau) \quad (4.10)$$

右辺（）内第 1 項は格子の変位により軌道混成強度の反転対称性が破れた効果である。

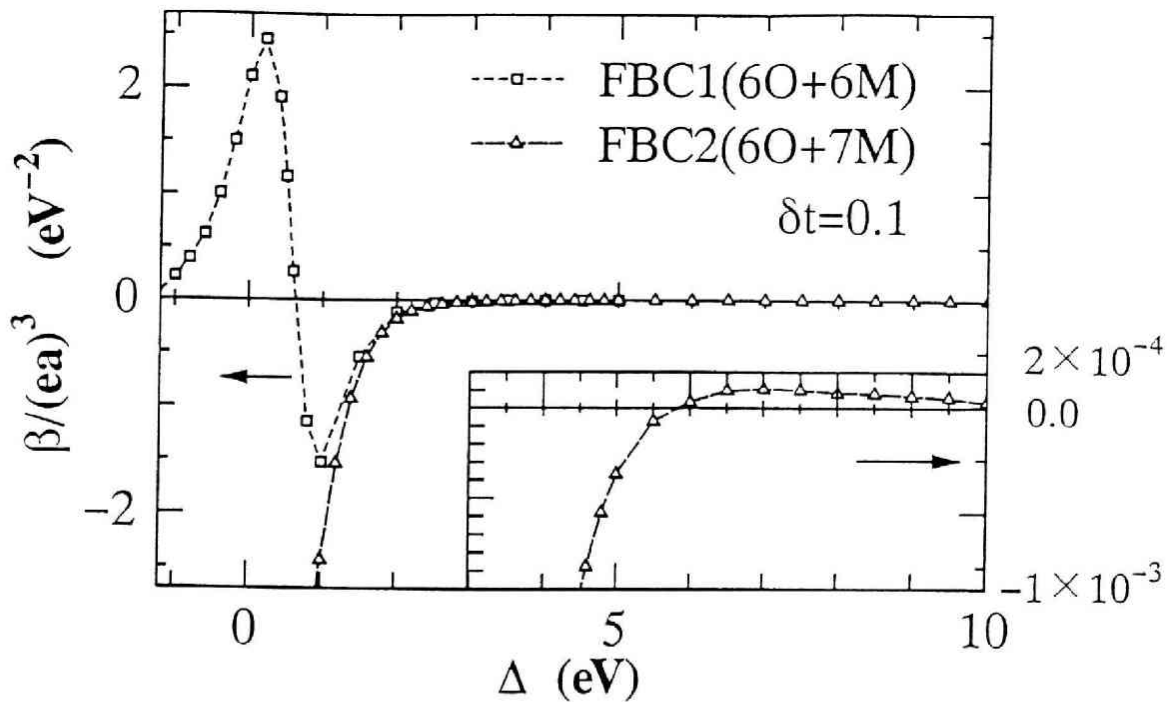


図 4.2.10: 2 次の非線形電子分極率の境界条件依存性。右下に内挿された図は $\Delta = 3 \sim 10 \text{ eV}$ の拡大図。パラメーターは $U_d = 5 \text{ eV}$, $U_p = 3 \text{ eV}$, $t = 1 \text{ eV}$, $V = 1 \text{ eV}$, $\delta t = 0.1 \text{ eV}$ 。

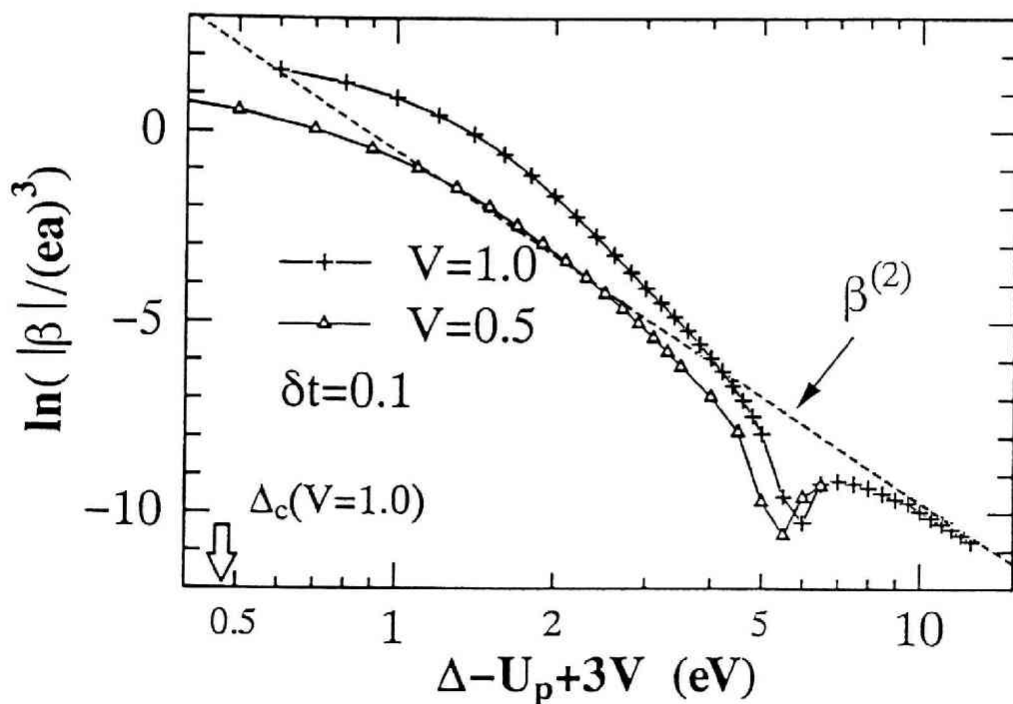


図 4.2.11: 2 次の非線形電子分極率の Δ 依存性。鎖線は 2 次の摂動計算の結果。パラメーターは $U_d = 5 \text{ eV}$, $U_p = 3 \text{ eV}$, $t = 1 \text{ eV}$, $\delta t = 0.1 \text{ eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (6O+7M), FBC2。

一方第2項は格子変位により電場との相互作用強度の反転対称性が破れた効果であり、これは互いに逆符号で右辺に現れる。通常は（）内第二項に比べ第一項の寄与が大きい。図4.2.10で用いたパラメーターにより上式右辺を評価すると全体の符号は正となり、これは $\Delta \geq 6\text{eV}$ の領域の符号と一致する。2次の非線形電子分極率は一般に電子が感じる電場ポテンシャルの3次の微係数に相当する。上式の摂動による計算結果は、格子の変位により酸素サイトと隣接する $-z$ 方向（自発分極と逆方向）の遷移金属原子間の軌道混成強度が増大したことで、電子が $-z$ 方向へ移動し易くなったものと解釈できる。図4.2.11には同時に、上式の2次摂動による β の Δ 依存性を破線で示した。 Δ の非常に大きな領域では符号及び Δ 依存性とも摂動計算の結果と一致するのがわかる。一方 $\Delta \sim 8\text{eV}$ 付近から摂動計算と数値計算の結果とにずれが見られる。 $\Delta \leq 6\text{eV}$ の領域における β の符号及び Δ 依存性は2次の摂動計算からは説明が不可能であり、この領域には軌道混成強度に関する高次の項が寄与をしていると予想される。

高次の項による β の変化の傾向を見るために、軌道混成に関する4次の計算を行い、この結果をAppendix 2に示した。またこの計算では簡単のために $U_d = 0\text{eV}$, $U_p = 0\text{eV}$, $V = 0\text{eV}$ とした。この4次の摂動計算によると2次の非線形分極率は次式で表される。

$$\beta^{(4)} = -24 \frac{(ea)^3}{2\Delta^6} t^3 \delta t (40 - 49t/a\tau) \quad (4.11)$$

図4.2.10の計算の際に用いたパラメーターを使ってこの右辺を評価すると、これは全体で負となり $\beta^{(2)}$ を打ち消すように働くことがわかる。 $\beta^{(4)}$ の符号を決定しているのは、酸素原子から $+z(-z)$ 方向へ電子が2度往復する摂動過程であり、この摂動過程において軌道混成強度の反転対称性が破れたことによる効果が主な寄与をもたらしている。この結果から図4.2.11において、 Δ の減少と共に β が $\beta^{(2)}$ の値から外れて減少する傾向にあるのは、この $\beta^{(4)}$ が寄与をしていると言える。しかしこれが $\beta^{(2)}$ の値を陵駕して符号を反転させるか否かについては、より高次の摂動項からの寄与を考慮しなくてはならず、これを調べることは実際上不可能である。より Δ の小さな領域での β の符号は以下のように考えられる。この領域ではもはや摂動計算は意味をなさず、軌道混成強度が

励起ギャップの大きさに影響を与えている。ここでは格子の変位により β には次の3つの効果からの寄与が考えられ、その競争により β の符号が決定されている。1) 格子の変位により酸素サイトと隣接する $-z$ 方向の遷移金属サイト間の軌道混成強度が増大する事で、両者の間の電子遷移が容易となる効果。2) 格子の変位により酸素サイトと隣接する $+z$ 方向の遷移金属サイト間結合距離が伸びることで、この原子間の励起に關与する電子と電場との相互作用常数が増大する効果。3) 格子の変位により酸素サイトと隣接する $-z$ 方向の遷移金属サイト間の軌道混成強度が増大する事で、両者の間の電子励起ギャップが増大し、電子を $-z$ 方向へ行き難くする効果。1) 及び 2) の効果はこれまでも考慮されていたものであり、1) は β を正に、一方 2) は β を負にする働きがある。 Δ の減少と共に 3) の効果が影響を及ぼし始め、1) に対して 2), 3) の寄与が勝る場合に β は負となるものと解釈できる。

ここで示された β の符号と大きさに対して、計算値と実験値との比較を行う。非線形分極率においては通常分極率として議論されることは少なく、実験から巨視的電場の関数として得られる非線形感受率が議論の対象となることが多い。分極率から感受率を導くには局所的な電場 (F) に関する詳しい情報が必要であり、線形分極率の場合は先に述べた Clausius-Mossotti の式あるいは Drude の式が線形分極率と感受率 (誘電率) を結ぶ式として用いられることが多い。非線形分極率にはこの様な簡単な式の導出はなされていないため、ここでは局所電場 F と巨視的な電場 E との比例係数を 1 と置くことで、非線形感受率を算出してそのおよその値と定性的な振る舞いを議論する。ペロフスカイト型結晶構造を想定して単位格子長を 4\AA として単位を cgs esu に直すと、2 次の非線形電気感受率 $\chi^{(2)}$ は (図 4.2.10 での縦軸) $\times 5.39 \times 10^{-6}$ cgs esu で評価できる。実際のペロフスカイト型酸化物誘電体では $\Delta = 2.5 \sim 3.5\text{eV}$ の範囲に相当すると思われるが、この範囲で得られる $\chi^{(2)}$ はそれぞれ、 $\chi^{(2)} = -3.58 \times 10^{-8}\text{esu}(\Delta = 3.5\text{eV})$, $-8.88 \times 10^{-8}\text{esu}(\Delta = 3.0\text{eV})$, $-2.71 \times 10^{-7}\text{esu}(\Delta = -2.5\text{eV})$ (全て $V = 1.0\text{eV}$ の場合) となる。

ここで得られた $\chi^{(2)}$ と実験値とを比較するために、主な強誘電体に置ける 2 次の非

物質	d_{333} (10^{-8} cgs esu)	E_{gap} (eV)
BaTiO ₃	-2.1	3.2
PbTiO ₃	+2.79	2.7
KNbO ₃	-4.8	3.3-3.4
Ba ₂ Na ₂ Nb ₅ O ₁₅	-4.97	3.2

表 4.2: 主な遷移金属酸化物の 2 次の非線形感受率とエネルギーギャップ (E_{gap})
14) 29) 30) 31) 32) 33)。

線形電気感受率を表 4.2 に挙げる。表に挙げたのは 3 階のテンソルの一成分 $\chi_{333}^{(2)}$ であるが、これは電場及び電気分極の方向が共に z 方向である場合の感受率であり、本計算により得られた $\chi^{(2)}$ はこの成分に対応する。また通常 2 次高長波発生にともなう感受率 $\chi^{(2)}(2\omega; \omega, \omega)$ を d と表している。参考のために遷移金属酸化物の非線形材料として広く用いられている Ba₂Na₂Nb₅O₁₅ の値も同時に示した。Ba₂Na₂Nb₅O₁₅ はタングステンブロンズ型の結晶構造の物質で、歪んだ NbO₆ 八面体が 3 次元的に形成されており、自発分極はその c 軸方向である。 d_{333} の符号は酸化物誘電体では PbTiO₃ を除いて負の値が得られている。これは図 4.2.10 における $\Delta \leq 6\text{eV}$ の領域の計算結果と一致している。実験により得られる d_{333} の符号を説明するには軌道混成に関する 2 次の摂動計算では充分ではないことは前に議論した通りであり、これには高次の過程が寄与をしている。実験から得られた値は全て 10^{-8} esu 程度であるが、その値は物質により 2 倍から 3 倍近く分布していることがわかる。このことは線形電子分極率が励起ギャップの大きさで決まるほぼ一定の値を取ることと対照的である。これは d_{333} が励起ギャップや軌道混成強度のみならず、格子の変位あるいは自発分極の大きさにも依存していることに起因していると考えられる。大きさに対する大まかな比較を行うと、実験から得られる d_{333} の値は図 4.2.10 における $\Delta = 3\text{eV}$ 近傍の結果から得られた値とほぼ同程度であることがわかり、本研究で扱ったイオン間の電子励起に起因した 2 次の非線形電子分極率により実験から得られた d_{333} の値をほぼ説明することができる。一方表 4.2 の PbTiO₃ では d_{333} の符号は正であり、この符号に関しては本計算の結果からは説明できず、他の何

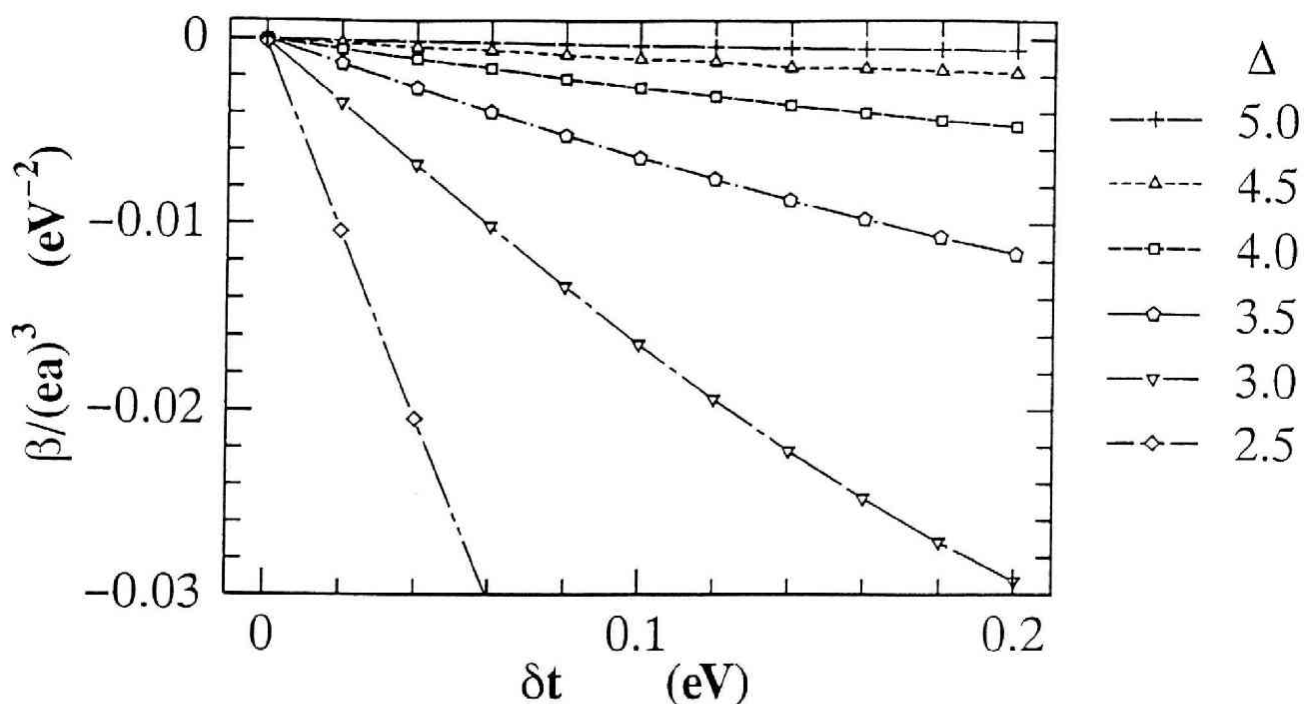


図 4.2.12: 2 次の非線形電子分極率の δt 依存性。パラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $\delta t = 0.1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (6O+7M), FBC2。

らかの効果が 2 次の非線形電子分極率に寄与をしているものと考えられる。

次に図 4.2.12 に β の δt 依存性を示す。 δt の小さい領域ではほぼ δt に比例して $|\beta|$ の増大が見られるが、 δt の増大に従い 1 次からのずれが見える。 $|\beta|$ の増大とその δt との比例関係からのずれは、 Δ が小さいほど顕著であることがわかる。この図の横軸が強誘電相における自発分極 (P_s) に比例すると考えると、これは強誘電相における β と P_s との関係を表しており、計算結果は P_s の小さい領域では $\beta \propto P_s$ に従うこと、及び Δ の減少と共にこの比例係数が大きくなることを示している。強誘電相における d_{333} の温度依存性は BaTiO_3 における測定により、いずれも d_{333} が P_s にほぼ比例して変化することが確認されており、熱力学現象論からもこの比例関係が指摘されている³⁴⁾。一方その比例関係からのずれや比例係数の物質による系統的な変化を調べた例はこれまでにない。 PbTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{Na}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 等では自発分極の強度が大きいことから、本計算結果によれば β と P_s との比例関係からのずれが比較的大きいと予想されるが、計算結果と実験とを比較するには将来の実験結果を待たなければならない。

最後に 3 次の非線形分極率の結果について述べる。図 4.2.13 及び図 4.2.14 に 3 次の非線形分極率 (γ) の Δ 依存性とその両対数グラフを示す。 γ は 4 階のテンソルとして定義され、一般に反転対称性の無い場合でも有限の値が期待できる。このため図には FBC1 及び FBC2 で $\delta t = 0\text{eV}$ の場合に計算された γ を示した。両計算の結果を比較すると、 $V = 1.0\text{eV}$ の場合には $\Delta \geq 1.8\text{eV}$ で両者の結果はほぼ一致していることがわかる。しかしこれより Δ の小さな領域ではそのずれが見え始め、その差は次第に激しくなる。また γ の値は Δ の減少と共に急激に大きくなることが図から示される。軌道混成強度に関する 2 次の摂動計算に依れば、3 次の非線形電子分極率 γ は次式で与えられる。

$$\gamma^{(2)} = 96(ea)^4 \frac{t^2}{6(\Delta - U_p + 3V)^5} \quad (4.12)$$

図 4.2.14 にはこの $\gamma^{(2)}$ の結果も同時に破線で示した。両計算の結果を比較すると、 Δ の大きな領域では数値計算の結果は摂動計算による Δ 依存性にはほぼ従うのがわかる。一方 $\Delta - U_p + 3V \sim 4\text{eV}$ から摂動計算からのずれが見え始め、 $V = 1.0\text{eV}$ の結果ではやや上側に、また $V = 0.5\text{eV}$ の結果では下側にずれるのがわかる。また γ の場合には β で示されたような符号の反転は見られず、計算された全ての Δ に対して正の値を保っている。 β の場合と同様にここで得られた γ の計算結果から 3 次の非線形感受率 $\chi^{(3)}$ を評価すると、これは $\chi^{(3)} = (\text{図 4.2.13 の縦軸}) \times 3.25 \times 10^{-11} \text{ cgs esu}$ で評価することができる。現在のところペロフスカイト型強誘電体における $\chi^{(3)}$ の信頼できる測定はなされていない。このため表 4.3 には計算の比較として TiO_2 及び他の酸化物における $\chi^{(3)}$ の値を挙げた。またこれらの酸化物においても測定により実験値のばらつきがあることから、本研究において $\chi^{(3)}$ の実験値と計算値との定量的な解析を行うことは無理がある。従ってここではその大まかな値とその傾向について述べるに止める。表 4.3 を見ると $\chi^{(3)}$ の値は物質によりけた違いな値を示すことがわかる。これを式 (4.12) の 2 次摂動の結果から解釈すると、この式には励起ギャップや酸素－金属原子間距離が高次のべき乗で現れており、これらのパラメーターのわずかな違いが $\chi^{(3)}$ に大きく反映しているとして理解することができる。実際、表に示された $\chi^{(3)}$ の分布は、同時に示された励起エネルギーギャップ

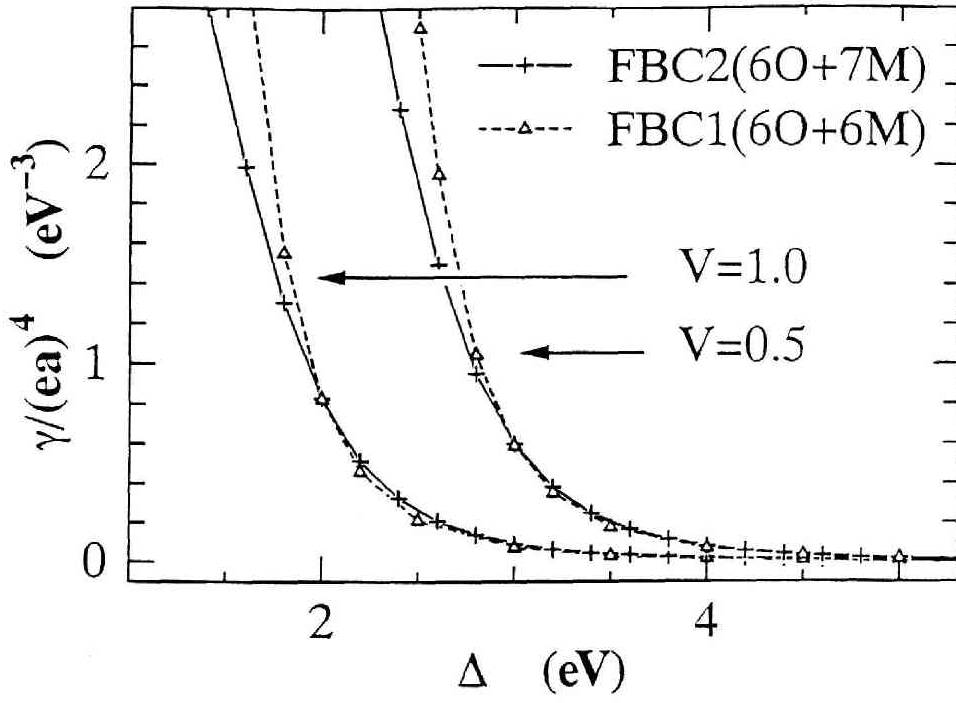


図 4.2.13: 3 次の非線形電子分極率の境界条件に対する依存性。パラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。

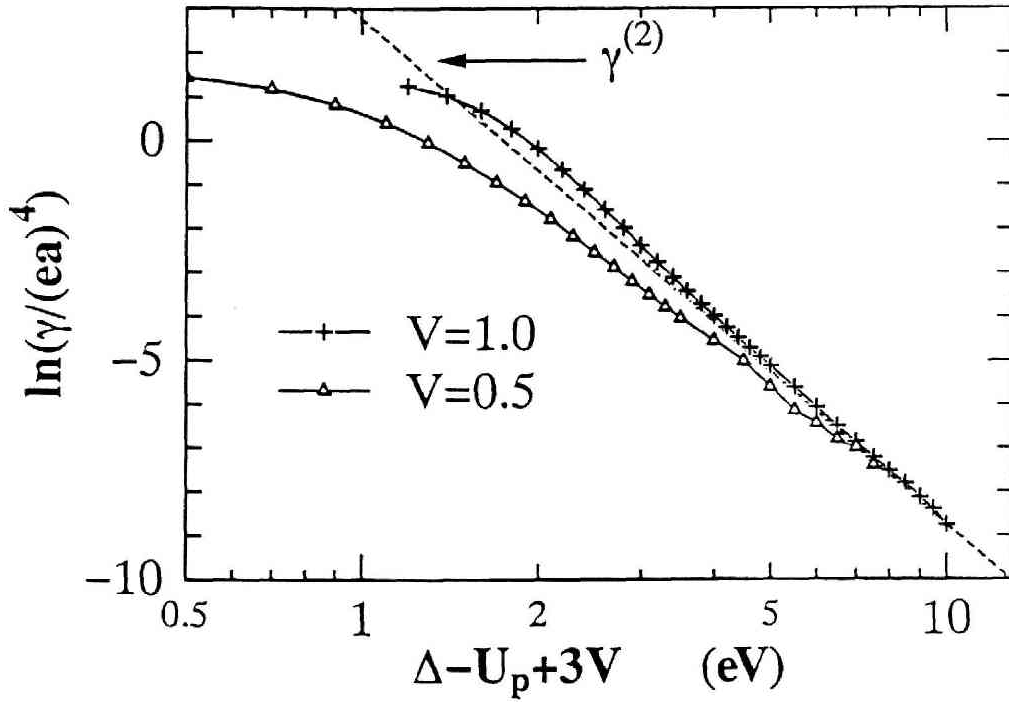


図 4.2.14: 3 次の非線形電子分極率の Δ 依存性。鎖線は 2 次の摂動計算の結果。パラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ (6O+7M), FBC2。

物質	$\chi_{1111}^{(3)}$ (cgs esu)	E_{gap} (eV)
TiO ₂	2.1×10^{-12}	3.03-3.1
MgO	2.4×10^{-14}	7.6-7.9
SnO ₂	5×10^{-12}	3.6-4.0
SiO ₂	1.0×10^{-14}	10.4
In ₂ O ₃	1.5×10^{-12}	—

表 4.3: 主な酸化物の 3 次非線形感受率とエネルギーギャップ (E_{gap})^{33) 35) 36) 37)}。

プの大小とはほぼ対応していることがわかる。図 4.2.13 に示した γ の計算値を用いて 3 次の非線型分極率の値 $\chi^{(3)}$ を評価すると、それぞれ $\chi^{(3)} = 5.94 \times 10^{-13} \text{esu} (\Delta = 4.0 \text{eV})$, $1.25 \times 10^{-12} \text{esu} (\Delta = 3.5 \text{eV})$, $2.92 \times 10^{-12} \text{esu} (\Delta = 3.0 \text{eV})$ (全て $V = 1.0 \text{eV}$ の場合) が得られる。励起ギャップがこの範囲に相当すると思われる TiO₂、SnO₂ の実験値と上の計算値を比較すると、両者はほぼ同程度の値であることが示され、数因子は別としてその大まかな値は本計算により再現できているといえる。

ここで示した 3 次の非線形電子分極率は、電子間相互作用により大きな影響を受けることが示される。図 4.2.15 に γ の U_d , U_p 依存性を、また図 4.2.16 に比較として α の U_d , U_p 依存性を示した。横軸には電子-正孔対最低励起エネルギー E_{eh} をとり、同じ E_{eh} における γ に対して U_d , U_p の効果を見ることにした。ここで E_{eh} は、Recursion 法により求めた光学電気伝導度の周波数依存性から評価した。図では U_d , U_p の減少に従い α 並びに γ が増大するのが示されるが、その傾向は E_{eh} が小さくなるほど大きいこと、またその変化は α と比較して γ においてより顕著であることがわかる。図では $(U_d, U_p) = (5 \text{eV}, 3 \text{eV})$, $(3 \text{eV}, 3 \text{eV})$, $(3 \text{eV}, 1 \text{eV})$, $(1 \text{eV}, 1 \text{eV})$ の 4 つの場合に対しての結果を示したが、これらを比較すると (U_d, U_p) の減少と共に急激に分極率が増大するのが見られる。 U_d , U_p による γ の変化の割合を $(\gamma(U_d = 1 \text{eV}, U_p = 1 \text{eV}) - \gamma(U_d = 5 \text{eV}, U_p = 3 \text{eV})) / \gamma(U_d = 1 \text{eV}, U_p = 1 \text{eV})$ で評価すると、それぞれ 76% ($E_{eh} = 2.5 \text{eV}$), 67% ($E_{eh} = 3.0 \text{eV}$), 51% ($E_{eh} = 3.5 \text{eV}$) が得られる。

この γ の減少の原因は、 U_p , U_d の導入により高次の電子励起過程が抑制されること

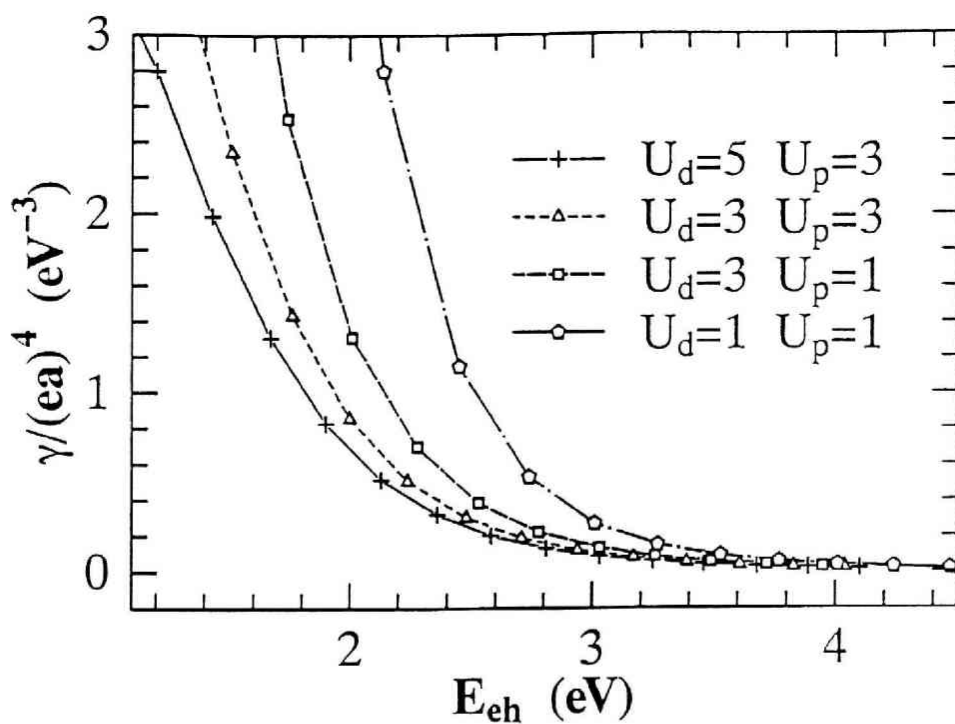


図 4.2.15: 3 次の線形電子分極率の電子間相互作用依存性。パラメーターは $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ $(6O+7M)$, FBC2 。

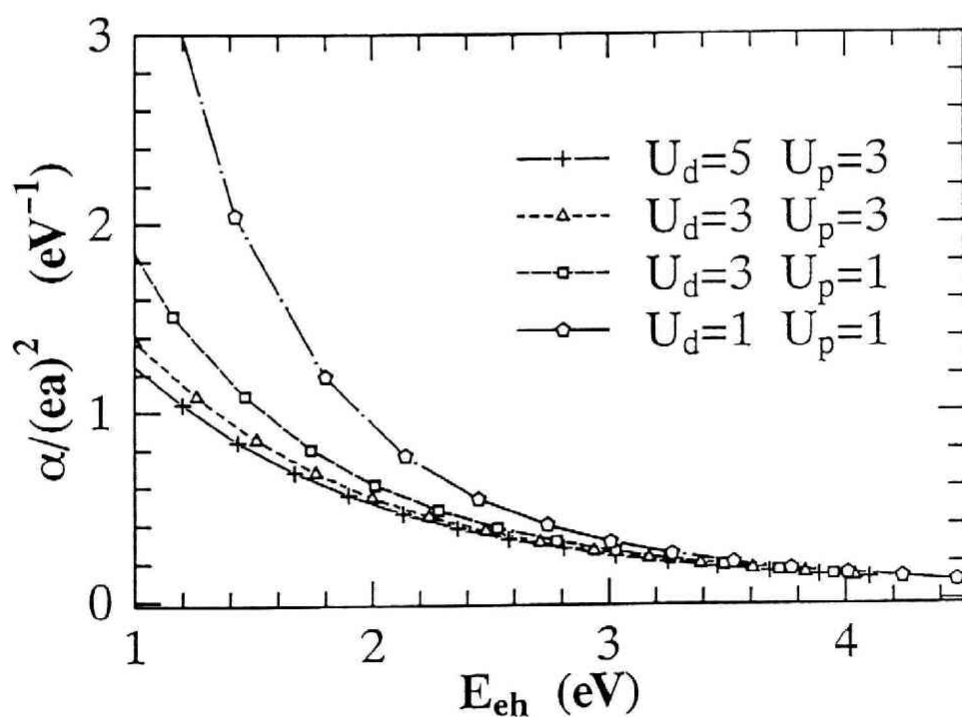


図 4.2.16: 線形電子分極率の電子間相互作用依存性。パラメーターは $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。サイズ及び境界条件はそれぞれ $(6O+7M)$, FBC2 。

に起因している。この効果を以下、電場に関する摂動論から考察することにする。線形並びに非線形分極率は本研究で用いた計算方法（有限の電場を導入して、エネルギーの電場に関する微分から求める方法）の他に、先に電場=0の条件で電子系の状態を求めた後に、これに電場を摂動として扱うことで計算することもできる。この場合非線形電子分極率は電場に関して高次の摂動過程から算出されるため、その中間状態には高次の電子励起状態が関与することになる。 U_d や U_p の電子間相互作用の導入は、このような高次の電子励起状態の励起エネルギーを増大させ、この結果高い励起状態が関与する摂動の中間過程が抑制されることになり、全体として分極率を下げる働きをする。この傾向は線形分極率と比較して非線形分極率において顕著であると予想される。しかし図 4.2.16 に示されるように、 Δ の減少により基底状態に d^1 あるいは p^1 状態の成分が増大するに従い、線形分極率においても U_d や U_p がかなり大きな寄与をするようになることがわかる。本計算で示された非線形電子分極率における電子間相互作用の効果に対して、この結果を実験結果と比較するには至らないが、遷移金属酸化物の様な電子間相互作用の大きな系において非線形分極率を評価する際には、特にこの効果を考慮することが大切であることが以上の結果より指摘できる。

参考文献

- 1) S.Ishihara, T.Egami, and M.Tachiki, Phys. Rev. **B49**, 8944 (1994); T.Egami, S.Ishihara, and M.Tachiki, Science **261**, 1307 (1993).
- 2) S.Ishihara, M.Tachiki, and T.Egami, Phys. Rev. **B49**, 16123 (1994);
- 3) J.B.Torrance, J.E.Vazquez, J.J.Mayerle, and V.Y.Lee, Phys. Rev. Lett. **46**, 253 (1981); J.Hubbard, and J.B.Torrance, Phys. Rev. Lett. **47**, 1750 (1981).
- 4) N.Nagaosa, and J.Takimoto, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2735 (1986); *ibid.* **55**, 2745 (1986); N.Nagaosa, J. Phys. Soc. Jpn. **55**, 2754 (1986).
- 5) S.T.Pantelides, Phys. Rev. Lett. **35**, 250 (1975); W.A.Harrison, in *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bonds*, W.H.Freeman and Company (1980).
- 6) M.Tachiki, and Z.Sroubek, J. Chem. Phys. **48**, 2383 (1968).
- 7) A.R.Jognston, J. Appl. Phys. **42**, 3501 (1971).
- 8) S.H.Wemple, Phys. Rev. **B2**, 2679 (1970).
- 9) W.L.Bond, J. Appl. Phys. **36**, 1674 (1965).
- 10) D.Redfield, and W.J.Burke, Phys. Rev. **B6**, 3104 (1972).
- 11) W.Kleemann, F.J.Sch-afer, and D.Rytz, Pys. Rev. **B34**, 7873 (1986).
- 12) V.I.Zametin, M.A.Yakubovskii, and M.Y.Kolosyanko, Sov. Phys. Solid. Stat. (*English translation*) **29**, 751 (1987).
- 13) E.Wiesendanger, Ferroelectrics **1**, 141 (1970).

- 14) Y.Uematsu, Japn. J. Appl. Phys. **13**, 1362 (1974).
- 15) F.M.M-Calendini, and L.Castet, Ferroelectrics **13**, 367 (1976).
- 16) Y.Fijii, and T.Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn. **41**, 888 (1976).
- 17) S.K.Manlief, and H.Y.Fan, Phys. Rev. **B6**, 185 (1972).
- 18) T.Mitsui, S.Nomura, and E.Nakamura, in *Landolt-Börnstein, New Series*, Group III, Vol.16, Vol.28, edited by K.H.Hellwage, and A.M.Hellwage, Springer-Verlag, Berlin, (1981)(1990).
- 19) F.Jona, and G.Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Dover, New York, (1993).
- 20) W.Kinase, J.Kobayashi, and N.Yamada, Phys. Rev. **116**, 348 (1959).
- 21) W.Kinase, and K.Mori, Ferroelectrics **29**, 235 (1980); W.Kinase, and N.Ohnishi, M.Yoshikawa, and K.Mori, Ferroelectrics **56**, 165 (1984).
- 22) W.J.Merz, Phys.Rev.**76**, 1221 (1949).
- 23) D.Meyerhofer, Phys.Rev.**112**, 413 (1958).
- 24) G.Shirane, R.Pepinsky, and B.C.Frazer, Acta. Crystallog. **9**, 131 (1956).
- 25) S.L.Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- 26) N.F.Mott, and R.W.Gurney, in *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Oxford University Press, Oxford (1946).
- 27) J.P.van der Ziel, and N.Bloembergen, Phys. Rev. **135**, A1662 (1964).
- 28) R.C.Miller, and W.A.Nordland, Phys. Rev. **B2**, 4896 (1970).
- 29) R.C.Miller, A.D.Kleinman, and A.Savage, Phys. Rev. Lett. **11**,146 (1963); R.C.Miller, Phys. Rev. **134**, A1313 (1964).

- 30) K.Sugii, H.Iwasaki, S.Miyazawa, and N.Niizeki, J. Crys. Growth. **18**, 159 (1973).
- 31) S.Singh, J.P.Remeika, and J.R.Potopowicz, Appl. Phys. Lett. **20**, 135 (1972).
- 32) S.Singh, D.A.Draegert, and J.E.Geusic, Phys. Rev. **B2**, 2709 (1970).
- 33) S.K.Kurtz, J.Jerphagnon, M.M.Choy, and J.-L.Oudar, in *Landolt-Bornstein, New Series*, Group III, Vol.11, Vol. 18, edited by K.H.Hellwege, and A.M.Hellwege, Springer-Verlag, Berlin, (1979).
- 34) R.C.Miller, Phys. Rev. **134**, A1313 (1964).
- 35) M.Thalhammer, and A.Penzkofer, Appl. Phys. **B32**, 137 (1983).
- 36) N.Ueda, H.Kawazoe, Y.Watanabe, M.Tanaka, M.Yamane, and K. Kubodera, Appl. Phys. Lett. **59**, 502 (1991).
- 37) 井上久遠、「レーザーハンドブック」、稲葉文男他 編集、p.424、朝倉書店、(1973).

5 まとめと今後の課題

5.1 まとめ

本研究において行われた理論的な考察並びに計算結果について以下にまとめる。本研究では $\text{BaTiO}_3, \text{SrTiO}_3$ 等の遷移金属を含む酸化物誘電体を主な研究対象とした。最近行われた種々の電子分光法とその解析から、これらの物質の電子構造において酸素-遷移金属間の大きな共有結合性や $\text{Ti}3d$ 軌道内の比較的大きな電子間相互作用の存在が明らかになってきた。この2点の電子構造の特徴を積極的に取り入れた電子-格子系のモデルを設定し、本研究ではこれをもとに誘電的性質の解析を行った。モデルには静的な格子の変位及び有限の電場が導入され、格子変位の際に受ける電子構造の変化や線形、非線形電子分極率における電子共有結合性、電子間相互作用の効果を調べることを目的とした。計算方法としては有限サイズにおける厳密対角化法を用いることで、電子間相互作用や電場に対して近似の導入をせず、その効果を正確に取り扱うことにした。

上記のモデルと解析法を用いることで得られた結果について以下にまとめる。本研究ではモデル内の主要なパラメーターである $\Delta(= \epsilon_d - \epsilon_p)$ を変化させることで、種々の物理量の変化を見た。 Δ の減少と共にイオン状態及び Mott 状態と呼ぶ2つの状態が見られるが、酸化物誘電体はイオン状態側に相当すると考えられ、この領域を中心に計算を行った。得られた結果に関しては主に共有結合性に起因したものと電子間相互作用に起因したものとに分けることができるが、後者は本質的に共有結合性の存在と密接に関連した結果であると言える。共有結合性に起因した結果としては格子変位の導入による励起ギャップの増大、これを起源とした線形電子分極率の減少、並びに2次の非線形電子分極率の符号が Δ の減少と共に反転することの3項目をその代表的な結果として挙げることができる。前者の2つの結果については、格子変位の導入により酸素-遷移金属間の共有結合性が増大したことに起因しており、特に分極率の減少に関しては強誘電相で見られる複屈折に関連するものと考えられた。

他方電子間相互作用に起因する結果としては、一電子状態密度におけるサテライトピークの成長、格子変位による電子系のエネルギーの減少への寄与、電子間相互作用の導入による線形、非線形電子分極率の減少等を挙げることができる。以下これら個々の結果について詳しく述べることにする。

- 一電子状態密度の電子占有並びに非占有領域において、主ピークの高エネルギー側に状態密度のサテライトピークが見られ、これは Δ の減少と共に顕著となることが示される。これは共有結合性と電子間相互作用との両者の存在により出現する状態である。酸素-遷移金属原子間の共有結合性により、主な基底状態 $M(d^0)O(p^2)$ に $M(d^1)O(p^1)$ 成分がかなりの割合で混在するが、この $M(d^1)O(p^1)$ 状態から電子の生成、消滅によりそれぞれ $M(d^2)O(p^1)$ 、 $M(d^1)O(p^0)$ 状態が生じる。この終状態のエネルギーは電子間相互作用の影響を大きく受けることになり、これがサテライトピークの起源となる。電子占有、及び非占有状態のサテライトピーク構造は、それぞれ酸素 2p 軌道における下部ハバード準位並びに遷移金属 d 軌道における上部ハバード準位に相当するものである。特に U_p の存在による電子占有状態側のサテライトピークについては、この領域のスペクトルに他の軌道の重なりが少ないことから光電子分光法あるいは共鳴光電子分光法等の実験により現実の物質において観測が可能であると考えられる。上記のピーク構造の観測と解析を通して、 U_d の値の再評価やこれまで評価されることのなかった U_p の値の算出が可能になると思われる。
- 格子変位による基底状態のエネルギーの減少 (ΔGE) は、Mott 状態-イオン状態境界近傍で顕著となること、また電子間相互作用を導入することにより、より広いパラメーター領域で大きなエネルギーの減少が得られることが示される。特にイオン状態で Δ の小さい領域では、ハミルトニアンにおける U_p の項が電子系のエネルギーの減少に大きな寄与をもたらすことが明らかにされた。電子間相互作用を考慮しない場合には軌道混成 (t) の項が ΔGE に主要な寄与をするが、上記

の結果はこれと対照的であると言える。この計算結果は以下のように解釈することができる。前述のように格子変位の導入により酸素－遷移金属間の共有結合性は増大するが、この結果酸素サイト内の電子の一部が遷移金属サイトへ移動することになる。これにより酸素サイトの電子数は減少し、酸素サイト内電子間相互作用によるエネルギーの上昇が抑制されるものと解釈される。従ってエネルギーの減少における U_p の寄与には、やはり電子間相互作用と酸素－遷移金属間の共有結合性との両者が本質的に関与していると言える。現実の酸化物誘電体に相当する領域ではこの効果はさほど顕著ではないと推測されるが、ここで示されたイオン状態における電子－格子系の性質と電子間相互作用との関連はこれまで余り着目されることはなかった。

- 電子間相互作用の導入により線形、非線形電子分極率の減少が見られ、これは共有結合性が増大するに従い顕著となる。この効果は線形電子分極率の場合と比較して3次の非線形分極率においてより顕著となり、酸化物誘電体に相当する領域においては、 $(U_d = 1\text{eV}, U_p = 1\text{eV})$ から $(U_d = 5\text{eV}, U_p = 3\text{eV})$ まで電子間相互作用の強度を増大することで、3次の非線形分極率は45%から50%減少することが示される。この結果は以下のように解釈できる。酸素－遷移金属間の電子共有結合性により基底状態に $O(p^1)M(d^1)$ 成分がかなりの割合で混在するが、この $O(p^1)M(d^1)$ 状態からの電子－正孔対励起により $O(p^0)M(d^2)$ 状態が生じる。電子間相互作用の存在によりこの励起状態のエネルギーが増大することでこの過程が抑制され、分極率の減少をもたらすものと考えられる。線形電子分極率の変化は主にこの効果に起因したものであり、電子間相互作用を考慮しない電子分極率の評価はこの寄与が取り入れられていないことでおよそ10%から20%程度の過大評価となる。電場－電子系の相互作用に関する摂動の観点から考察すると、非線形電子分極率には本質的に高次の電子励起過程が関与しており、電子間相互作用の導入により高次の摂動の中間過程が抑制されることが、上記の効果に加えて

その減少をもたらす要因と解釈できる。これらの効果は遷移金属酸化物において電子間相互作用が比較的大きく、且つ共有結合性が大きいことによりかなり顕著な結果として現れることが本研究で示されたが、電子間相互作用に対する正確な取り扱いはいまだに余りなされていなかったと思われる。

以上本研究で得られた結果のなかで特に電子間相互作用の効果を起因とする結果についてやや詳しい解説を行った。酸化物誘電体における電子間相互作用の効果は、主として酸素－遷移金属間の共有結合性と密接に関連することで物理量に反映するが、これは特に電子分極率に影響を与えることが示される。

5.2 今後の課題

ここでは本研究を更に発展させると共に、いくつかの問題点を改良することを目的として今後なされるべき課題について簡単に述べる。

今後の課題として第一に挙げられるのは、モデルの改良についてである。本研究ではモデル設定の際に電子間相互作用と共有結合性の効果を取り入れることを主眼点として、この効果を定性的に調べることのできる簡単な一次元モデルを設定した。電子間相互作用の効果や電場の効果をなるべく正確に取り扱うには、今回用いた有限サイズにおける厳密対角化法は適切な手段であると言えるが、この方法により扱える自由度には数値計算機上の制限があり、モデルとしては簡単なものを取らざるを得ない。以上のことを考慮してモデルをより現実の物質に近づけることを目的として、 π 軌道により形成される3組の2次元の電子軌道をモデル内に取り入れることを今後の課題の一つとして挙げる。この際にはもはや有限サイズにおける厳密対角化法を用いることは不可能であり、無限系のモデルに対して何らかの近似を取り入れなければならない。そこで導入される近似の妥当性を判断するには、今回なされた計算の結果がその基準となり得る。今回除外された軌道を取り入れることでより現実的な電子構造が記述できると共に、今回不可能であった格子変位に対するその直角方向の電子状態の変化を調べることができると思われる。

2点目の課題としては格子の取扱いの改良が挙げられる。本研究では格子は静的に変位するとして取り扱い、その動的な側面あるいは格子間の相互作用についてはモデル内で考慮することはなかった。本論文では、電子系が格子の変位に果たす役割を調べることを一つの目的としている。この際にモデルを徒に複雑にすることは計算とその結果の解析を困難にするだけであり、今回用いた簡単なモデルから出発して、その性質を調べることは妥当な手順であると考えられる。しかし実際の系における誘電的性質にはここで調べた電子系からの寄与以外に、格子間の短距離反発の効果やクーロン相互作用に基づく長距離相互作用の効果が存在し、それらの微妙なバランスにより

誘電的性質が決定されていると考えられる。これらの効果を全て考慮することは現時点では不可能であるが、本研究の拡張としてここで用いたモデルに対して格子間の相互作用やその動的な効果を取り入れること、あるいは逆に格子振動論に今回調べた電子系からの寄与を取り入れることは系の現実的な記述を行う上で必要なことと考えられる。この課題は電子系と動的な格子系との両者の競争あるいは協力を通して、新しい現象を見いだす可能性を秘めていると言える。

第3点目は、線形、非線形感受率の動的な取扱いである。本研究における線形、非線形電子分極率は光の周波数領域での電場に対する応答として定義され、その周波数依存性を考慮することはなかった。ここでは特に非線形分極率において、電子間相互作用の効果が顕著に出現することが示された。電子分極率を動的に取り扱うことで電子間相互作用の効果がその周波数依存性に及ぼす影響を調べることができるが、これは電子間相互作用が比較的大きな遷移金属酸化物の誘電的性質を調べるに当たり重要なことと思われる。また低周波数領域では格子の変位やその動的な運動により電子系とのパイプロニックな状態の形成が予想されるが、これが線形、非線形分極率に対する影響を調べることは興味深い。非線形分極率の周波数依存性を調べるには、高次の電子励起状態を直接計算するかあるいは多粒子グリーン関数を求める方法が必要となるが、これらの計算方法の開発も必要になると考えられる。

A Appendix 1 電場と電子系との相互作用における H_F^{off} の効果

ここでは第3章1節「電子－格子系のモデルの設定」で、電場と電子系との相互作用を考察した際に除外した $H_F^{(p)off}$ の効果について述べる。先に述べた様にペロフスカイト型遷移金属酸化物において、電場と電子系との相互作用を記述するハミルトニアン

$$H_F^{(p)} = H_F^{(p)dia} + H_F^{(p)off} \quad (A.1)$$

における第2項 $H_F^{(p)off}$ は、次式で表される。

$$H_F^{(p)off} = eF \sum_{i\gamma_d\gamma_p\sigma} d_{\gamma_d\sigma}^\dagger(i_x, i_y, i_z) \left(\lambda_+ p_{\gamma_p\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z) + \lambda_- p_{\gamma_p\sigma}^{(3)}(i_x, i_y, i_z - 1) \right) + c.c. \quad (A.2)$$

上式における電場と電子系との結合常数は $eF\lambda_\pm$ であり、 λ_\pm は第3章式 (3.26)

$$\lambda_\pm = \int d\vec{r} \phi_{\gamma_d}^*(\vec{r} \pm (a \mp \delta a)/2) r_z \phi_{\gamma_p}^{(3)}(\vec{r} \mp (a \pm \delta a)/2) \quad (A.3)$$

で表される。この結合常数は隣接するサイト間の波動関数の重なり積分を用いて書き表されており、 $H_F^{(p)dia}$ の代表的な結合常数 eFa と比較して小さいものと仮定して、本研究で用いたモデルでは $H_F^{(p)off}$ に対応する項を除外した。ここでは分極率に対する $H_F^{(p)off}$ の寄与を評価、検討することで、 $H_F^{(p)dia}$ からの寄与との類似点並びに相違点について述べる。本研究で用いた一次元モデルにおいて、上記の $H^{(p)off}$ に対応する項は次式で表される。

$$H_F^{off} = eF \sum_{i\sigma} d_\sigma^\dagger(i) \left(\lambda_+ p_\sigma(i) + \lambda_- p_\sigma(i - 1) \right) + c.c. \quad (A.4)$$

ここで軌道の沿え字については除外し、また i は電場方向の格子を識別する番号である。これはサイトに関して非対角成分により表されており、電場との相互作用により酸素－遷移金属間の軌道混成に修正がなされたものと解釈される。格子の変位を考慮しない場合には $\lambda_+ = \lambda_-$ の関係が導かれ、これは $eF\lambda_\pm \rightarrow \delta t$ と読み返ることで式 (3.4) の $H_t(\delta a)$ における格子変位の効果と同じ働きをすると考えられる。

上記のハミルトニアンは反転対称性に対しては破れているが、並進対称性の破れはない。従って H_F^{off} が α に及ぼす影響は、周期的境界条件を課した有限サイズのモデルを用いて調べることが可能である。式 (3.1) のハミルトニアンの代わりに $H = H_0 + H_F^{off}$ を用いて数値的に基底状態のエネルギーを求め、この電場に関する 2 階の微分から線形電子分極率を得た。得られた結果を図 A.1 及び A.2 に示す。図 A.1 には α と Δ の関係を、図 A.2 にはその対数プロットを示した。 Δ の減少と共に α は増大し Δ_c で発散的となること、並びに V の増大によりピークの幅が狭まることは本文の H_F^{dia} のよる結果 (図 4.2.1, 4.2.3) と同じ傾向であると言える。一方その Δ 依存性は広い領域で $\alpha \propto 1/(\Delta - U_p + 3V)$ であることが示され、これは第 4 章の結果 (図 4.2.1, 4.2.3) では Δ の大きな領域で $\alpha \propto 1/(\Delta - U_p + 3V)^3$ であることと異なっている。

更に H_F^{off} により計算された分極率が、格子変位により受ける変化を調べた。この結果を図 A.3 に示す。ここでは格子の変位による λ_{\pm} の変化は無視している。縦軸は $\Delta\alpha = \alpha(\delta t) - \alpha(\delta t = 0)$ を示しており、これは H_F^{dia} の場合の図 4.2.5 に相当している。図に示した全ての領域で格子変位による分極率の減少が見られること、並びに δt の小さい領域では $\Delta\alpha \propto \delta t^2$ の関係が成立することが示され、この結果は H_F^{dia} による結果と定性的に同じ傾向であることがわかる。従って第 4 章で行った計算結果と屈折率との関連についての議論に関しては、 H_F^{off} を考慮することで本質的な変更は無いと言える。

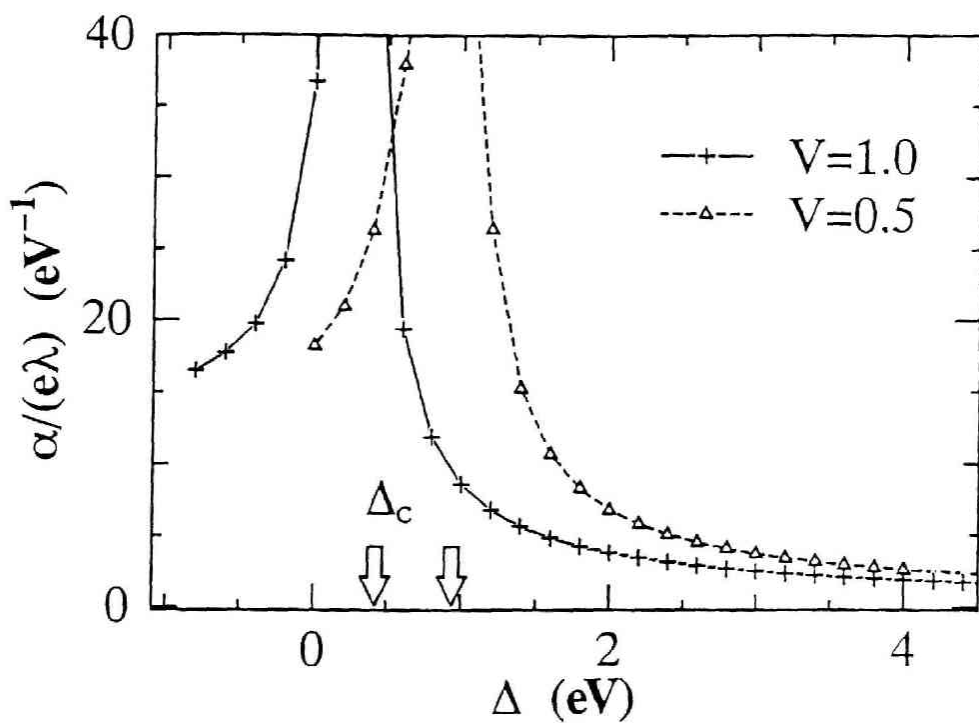


図 A.1: H_F^{off} による電子分極率。サイズは (60+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$ 。

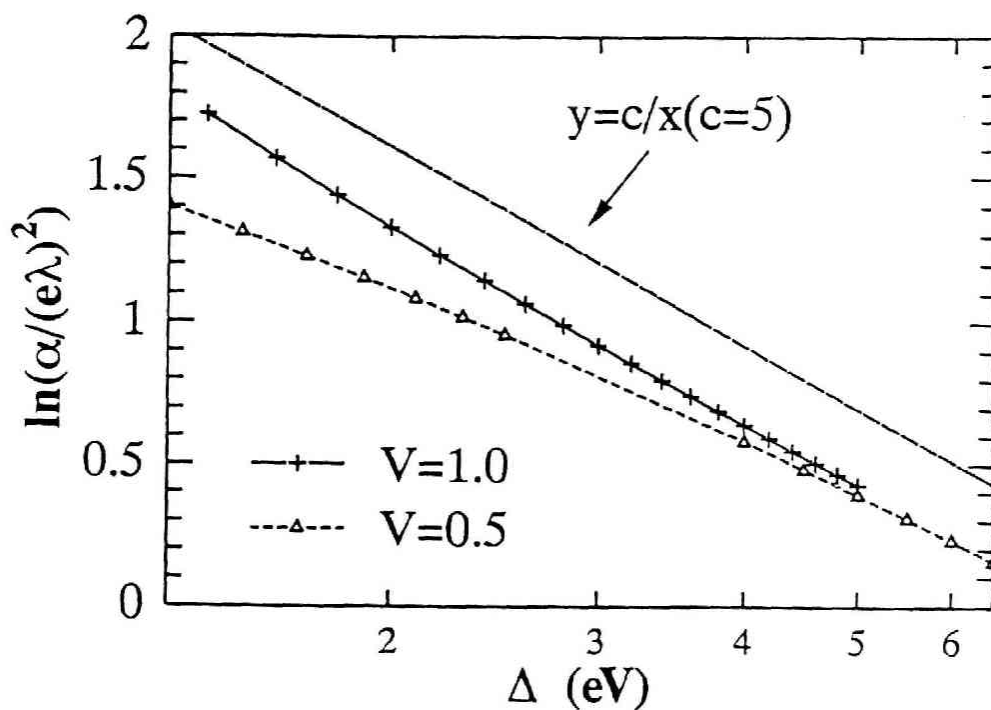


図 A.2: H_F^{off} による電子分極率の Δ 依存性。サイズは (60+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5eV$, $U_p = 3eV$, $t = 1eV$ 。

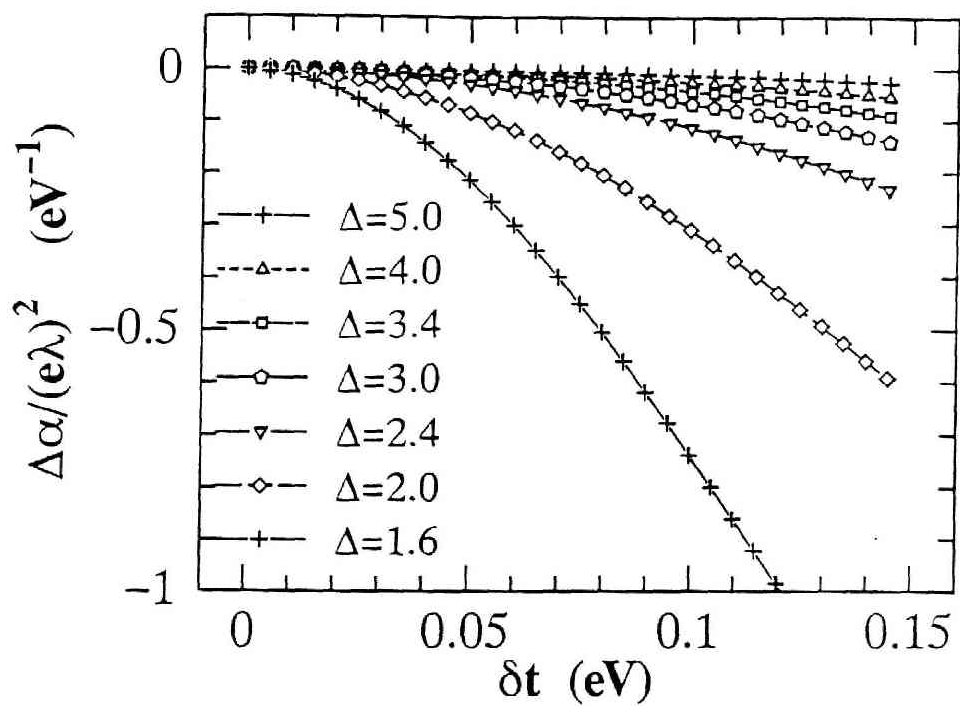


図 A.3: H_F^{off} による電子分極率の δt 依存性。サイズは (60+6M)。用いたパラメーターは $U_d = 5\text{eV}$, $U_p = 3\text{eV}$, $t = 1\text{eV}$, $V = 1\text{eV}$ 。

B Appendix 2 電子分極率の軌道混成強度に関する摂動計算

ここでは本文で示された分極率の計算結果の理解を助けるためになされた、酸素-遷移金属間の軌道混成強度 (t) に関する摂動計算の結果を示す。計算には第3章で設定されたハミルトニアン (3.1) を用い、 $M(d^0)O(p^2)$ 状態を基底状態の電子配置とする。 t に関する最低次 (2次) の摂動計算を行う際には、1つの酸素サイトとその左右の遷移金属サイトからなる系 (M-O-M) のみを考えれば十分である。(M-O-M) の系における2次摂動によるエネルギーの変化は次式で表される。

$$\omega^{(2)} = -2 \left(\frac{t_+^2}{\varepsilon_{d+} - \varepsilon_p - U_p + 3V} + \frac{t_-^2}{\varepsilon_{d-} - \varepsilon_p - U_p + 3V} \right) \quad (\text{B.1})$$

ここでそれぞれ

$$t_{\pm} = \pm(t \mp \delta t) = \pm(t \mp \tau \delta a) \quad (\text{B.2})$$

$$\varepsilon_{d\pm} = \varepsilon_d \pm eF a_{\pm} \quad (\text{B.3})$$

$$a_{\pm} = a \pm \delta a \quad (\text{B.4})$$

である。式 (B.1) の第1項は酸素サイトとこれに対して $+z$ 方向に位置する遷移金属サイトとの、また第2項は $-z$ 方向に位置する遷移金属サイトとの電子移動から生じるエネルギーである。このエネルギーから導かれる単位格子当たりの電気双極子、線形及び2次、3次の非線形分極率は次式で表される。

$$p^{(2)} = 4ea \frac{t}{(\Delta - U_p + 3V)^2} \delta t (2 - t/a\tau) \quad (\text{B.5})$$

$$\alpha^{(2)} = 8(ea)^2 \frac{1}{(\Delta - U_p + 3V)^3} (t^2 + \delta t^2 (1 + t^2/(a\tau)^2 - 4t/a\tau)) \quad (\text{B.6})$$

$$\beta^{(2)} = 24(ea)^3 \frac{t}{2(\Delta - U_p + 3V)^4} \delta t (2 - 3t/a\tau) \quad (\text{B.7})$$

$$\gamma^{(2)} = 96(ea)^4 \frac{1}{6(\Delta - U_p + 3V)^5} (t^2 + \delta t^2 (1 + 3t^2/(a\tau)^2 - 8t/a\tau)) \quad (\text{B.8})$$

一般に p, β には δt の奇数次が、また α, γ にはその偶数次が寄与をするが、前者ではその1次まで、後者ではその2次までの結果である。 $p^{(2)}, \beta^{(2)}$ の右辺括弧内の定数項は軌

道混成強度の反転対称性が破れた効果で、通常これが主要な寄与をする。またこれと逆符号で入る $t/a\tau$ に比例する項は、電場と電子との相互作用常数が反転対称性を失ったことによる効果である。 $\alpha^{(2)}, \gamma^{(2)}$ の小括弧内の第一項、第二項はそれぞれ上の効果からの寄与であり、第三項は両者の交差項である。

本文で述べたように β の符号の反転に関しては 2 次の摂動計算では説明がつかず、更に高次の摂動過程が寄与をしていると思われる。高次の摂動からの寄与が 2 次の結果をどのように修正するかについて調べるために、軌道混成強度に関する 4 次の摂動計算を行い、この結果を次に示す。一般に 4 次の摂動計算によるエネルギーの変化は次式で表される。

$$\omega^{(4)} = \sum_{knl} \frac{H'_{0k} H'_{kn} H'_{nl} H'_{l0}}{E_{0k} E_{0n} E_{0l}} + \sum_{kn} \frac{H'_{0k} H'_{k0} H'_{0n} H'_{n0}}{E_{0n} E_{k0}^2} \quad (\text{B.9})$$

ここで 0 は被摂動状態の基底状態を、 H' は摂動ハミルトニアンを、また $E_{kl} = E_k - E_l$ を表す。また \sum'_n は $n=0$ については和を採らないことを意味する。 H_{00} は本モデルにおいて零であることを考慮して、式 (B.9) からこれに関する項を除外した。具体的に 4 次のエネルギー変化を計算する際には、酸素サイト 2 個、遷移金属サイト 3 個からなる (M-O-M-O-M) の系を考えて計算した。また簡単のために $U_d = 0\text{eV}, U_p = 0\text{eV}, V = 0\text{eV}$ とした。計算により得られる具体的な結果を次式に示す。

$$\begin{aligned} \omega^{(4)} = & 4 \frac{t_+^4}{\Delta_+^3} + 4 \frac{t_-^4}{\Delta_-^3} \\ & - 3 \frac{t_+^2 t_-^2}{\Delta} \left(\frac{1}{\Delta_+^2} + \frac{1}{\Delta_-^2} + \frac{2}{\Delta_+ \Delta_-} \right) \\ & - 4 \frac{t_+^2 t_-^2}{(\Delta_+ \Delta_-)} \left(\frac{1}{\Delta_+^2} + \frac{1}{\Delta_-^2} + \frac{2}{\Delta_+ \Delta_-} \right) \\ & + 16 t_+^2 t_-^2 \left(\frac{1}{\Delta_+^2 \Delta_-} + \frac{1}{\Delta_+ \Delta_-^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{B.10})$$

ここで

$$\Delta_{\pm} = \epsilon_{d\pm} - \epsilon_p \quad (\text{B.11})$$

である。第一項は酸素サイトから $+z$ 方向の遷移金属サイトへ、また第二項は $-z$ 方向の

遷移金属サイトへそれぞれ2度づつ電子が励起する過程であり、第3項以降はこれらの過程が摂動の中間状態で混じり合った過程である。これから導かれる電気双極子、分極率を次式に示す。

$$p^{(4)} = -12ea \frac{t^3}{\Delta^4} \delta t (4 - 3t/a\tau) \quad (\text{B.12})$$

$$\alpha^{(4)} = -72(ea)^2 \frac{t^4}{\Delta^5} \quad (\text{B.13})$$

$$\beta^{(4)} = -24(ea)^3 \frac{t^3}{2\Delta^6} \delta t (40 - 49t/a\tau) \quad (\text{B.14})$$

$$\gamma^{(4)} = -1824(ea)^4 \frac{t^4}{6\Delta^7} \quad (\text{B.15})$$

本文での計算で用いたパラメーターによりこれら进行评估すると、特に $\beta^{(4)}$ は全体で負となり、 $\beta^{(2)}$ を打ち消すように働くことがわかる。 $\beta^{(4)}$ の符号を決めているのは式 (B.9) の第2項及び式 (B.10) の第1、2項からの寄与である。 β の Δ 依存性を考えると、 Δ の減少と共に $\beta^{(4)}$ が次第に寄与を始めて $\beta^{(2)}$ の値から減少する傾向を示すと言える。しかしそれを打ち消して符号を反転させるかどうかについては、より高次の過程からの寄与を調べる必要がある。より Δ が小さく摂動展開が不適当な領域での β の符号については、本文で考察している。

Publication list

- S.Takahashi, S.Ishihara, and M.Tachiki,
'Properties of the Superconductivity caused by the Interaction Mediated by Charge Fluctuations '
Physica C **162-164**, 1511 (1989).
- S.Ishihara, H.Matsumoto, and M.Tachiki,
'Effective Hamiltonian and Electronic States in Oxide Superconductors'
Physica B **165-166**, 1005 (1990).
- S.Ishihara, H.Matsumoto, and M.Tachiki,
'Effective Hamiltonian of oxide superconductors and a narrow band near the Fermi level'
Phys. Rev. B **42**, 10041 (1990).
- M.Tachiki, S.Ishihara, M.Sasaki, and H.Matsumoto,
'Electronic State in Oxide Superconductors'
Physics of High-Temperature Superconductors edited by S. Maekawa and M. Sato
Springer series in Solid-State Science **106**, 55 (Springer Berlin, 1991).
- M.Sasaki, S.Ishihara, H.Matsumoto, and M.Tachiki,
'Study of The Midgap state in Oxide Superconductors by Composite Operator Approach'
Physica C **185-189**, 1491 (1991).
- H.Matsumoto, M.Sasaki, S.Ishihara, and M.Tachiki,

- 'Composite-operator approach for the p-d-mixing model of oxide superconductors',
Phys. Rev. **B 46**, 3009 (1992).
- H.Matsumoto, S.Ishihara, and M.Tachiki,
'Spin and charge fluctuation and electronic state in high-Tc superconductors',
Jour. Phys. Chem. Sol. **53**, 1507 (1992).
 - S.Ishihara, H.Matsumoto, and M.Tachiki,
'Dynamical spin and charge fluctuations in the p-d mixing model'
Physica B 186-188, 944 (1993).
 - T.Egami, S.Ishihara, and M.Tachiki,
'Lattice Effect of Strong Electron Correlation: Implication for Ferroelectricity and Superconductivity'
Science **261**, 1307 (1993).
 - S.Ishihara, H.Matsumoto, S.Odashima, and M.Tachiki,
'Mean-field analysis in the p-d model of oxide superconductors'
Phys. Rev. **B 49**, 1350 (1994).
 - S.Ishihara, T.Egami, and M.Tachiki,
'Enhancement of the electron-lattice interaction due to strong electron correlation '
Phys. Rev. **B 49**, 8944 (1994).
 - S.Ishihara, M.Tachiki, and T.Egami,

'Covalency contributions to the electronic polarizability in dielectric compounds'

Phys. Rev. B **49**, 16123 (1994).

- T.Egami, W.Dmowski, R.J.McQueeney, T.R.Sendyka, S.Ishihara, M.Tachiki,
H.Yamauchi, S.Tanaka, T.Hinatsu, and S.Uchida,

'Nature of electron-lattice interaction in superconducting oxides'

SPIE **2158**, 27 (1994).

- T.Egami, S.Ishihara, M.Tachiki,

'Effect of electron correlation of ferroelectricity of transition metal oxides'

Ferroelectrics, *in press*, (1994).

- T.Egami, W.Dmowski, R.J.McQueeney, T.R.Sendyka, S.Ishihara, M.Tachiki,
H.Yamauchi, S.Tanaka, T.Hinatsu, and S.Uchida,

'Experimental evidence of local distortion in superconducting oxides'

Proceeding of the Workshop on Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials, *in press*, (1994).

謝辞

本研究を行うにあたり多くの方々のお世話になりました。

立木昌教授には、指導教官として大学院入学以来物理学研究に対する基本的な姿勢をご指導頂いたばかりでなく、多くの方々との共同研究や議論等の機会を与えて頂きました。心より感謝しております。

米ペンシルヴァニア大学江上毅教授には、本研究のきっかけを直接与えて頂いたと共に、計算結果や本論文に対する詳細な議論をして頂きました。深く感謝しております。

倉本義夫教授、田中通義教授、酒井治助教授、服部武志助教授、松本秀樹助教授には、論文審査にあたり貴重なご助言、ご批判を頂きました。また松本助教授には論文作成の初期の段階からその細部にわたりご意見を頂きました。各先生方に深く感謝いたします。

同じ研究室の片岡光生博士、小山富男博士、高橋三郎博士には、日頃からの議論を通して本論文や論文の発表にあたり貴重なご意見を頂きました。深く感謝しております。

東北大学理学部西野友年博士、名古屋大学工学部太田幸則博士には、本研究で用いた数値計算法に対して様々な助言を頂きました。深く感謝しております。

本研究における数値計算は、東北大学金属材料研究所材料科学情報室のスーパーコンピューティング・システム（日立スーパーコンピューター、S-3800）並びに東北大学大型計算機センターのスーパーコンピューティング・システム（NECスーパーコンピューター、SX3000）を用いてなされたものです。両機の導入に御尽力頂いた方々に感謝いたします。

最後に今まで長期にわたり経済的な援助は勿論、様々な面で支援を頂いた両親に対する感謝は言うまでもありません。

多謝

平成7年2月